

有機・高分子マイクロ構造体の 自己形成と光機能

筑波大学 数理物質系 物質工学域
教授 山本 洋平

2022年10月21日

従来技術とその問題点

マイクロアレイやマイクロレンズアレイには、トップダウンのリソグラフィ法による作製法があるが、

- ✓ 作製プロセスに必要な高価な装置が必要

 - (露光装置、スパッタ装置、クリーンルーム)

- ✓ 多くのエネルギーを消費

- ✓ 試料の大部分が使用されずに消費

等の問題がある。

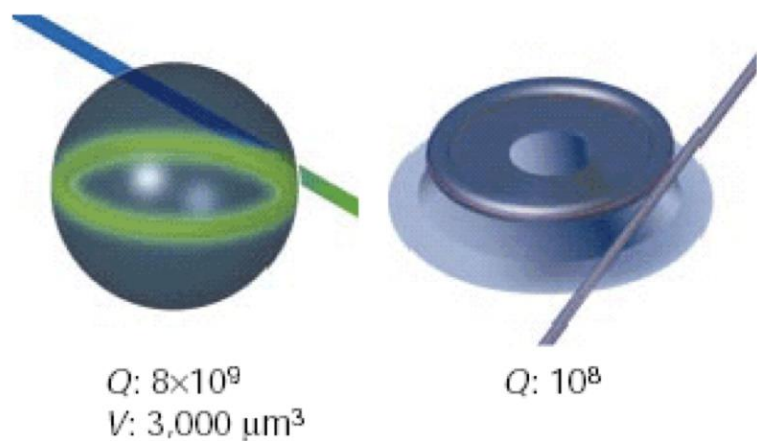
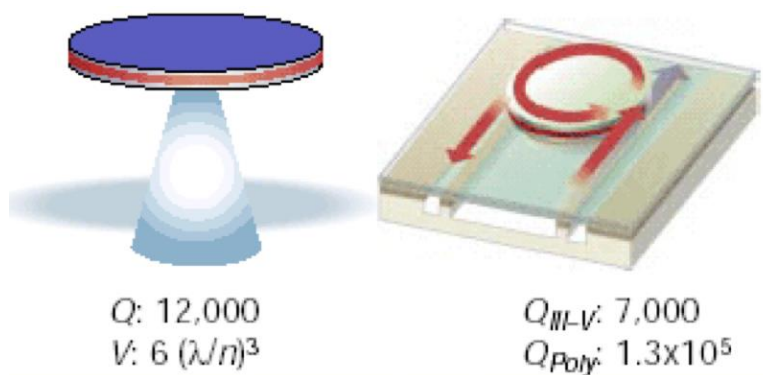
今後の電力供給不足、電気料金高騰、カーボンニュートラル、半導体不足などの観点から、それらを克服する新たな技術的要請が高まっている。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 新技術は、ボトムアップ技術（自己組織化）とトップダウン技術（リソグラフィ）の融合により、光機能をもつマイクロ構造体やアレイを極めて簡便に形成できるという特徴を有する。
- 従来技術の問題点であった、露光+リフトオフの繰り返しプロセスを改良することに成功した。
- 従来はフォトリソグラフィの回折限界の点で十ミクロン程度以上の構造周期に限られていたが、直線性の高い露光装置を用いることで、1-2ミクロンにまで構造周期を小さくすることが可能となった。

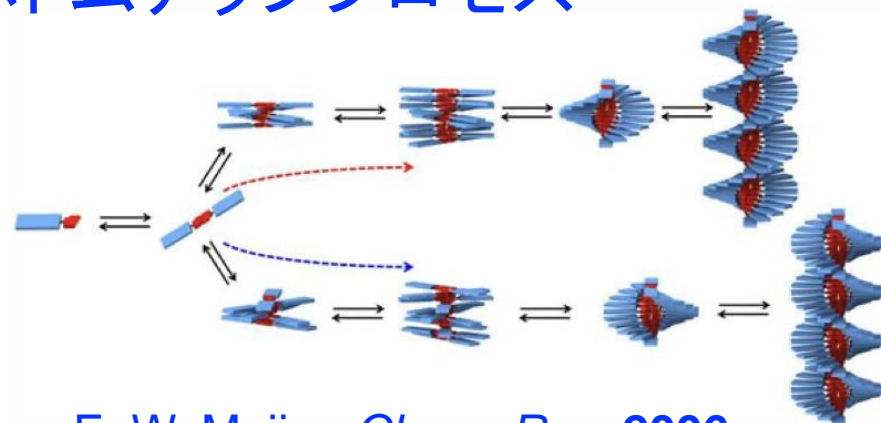
自己組織化プロセス： エネルギー消費やロスが小さく、環境に優しい

◎リングラフィーによる
トップダウンプロセス

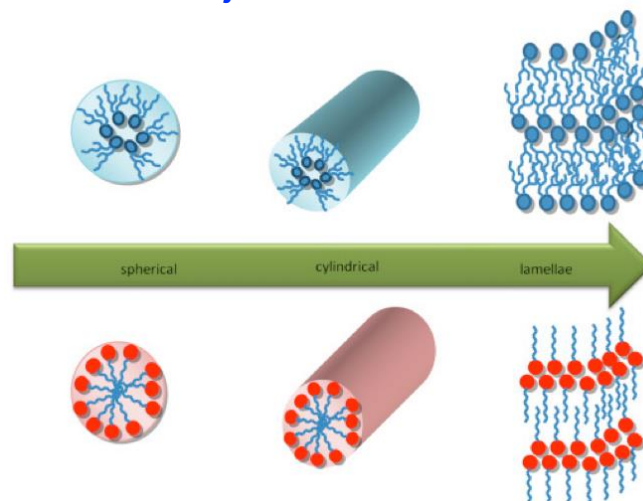


K. J. Vahala, *Nature* 2003.

◎自己組織化による
ボトムアッププロセス

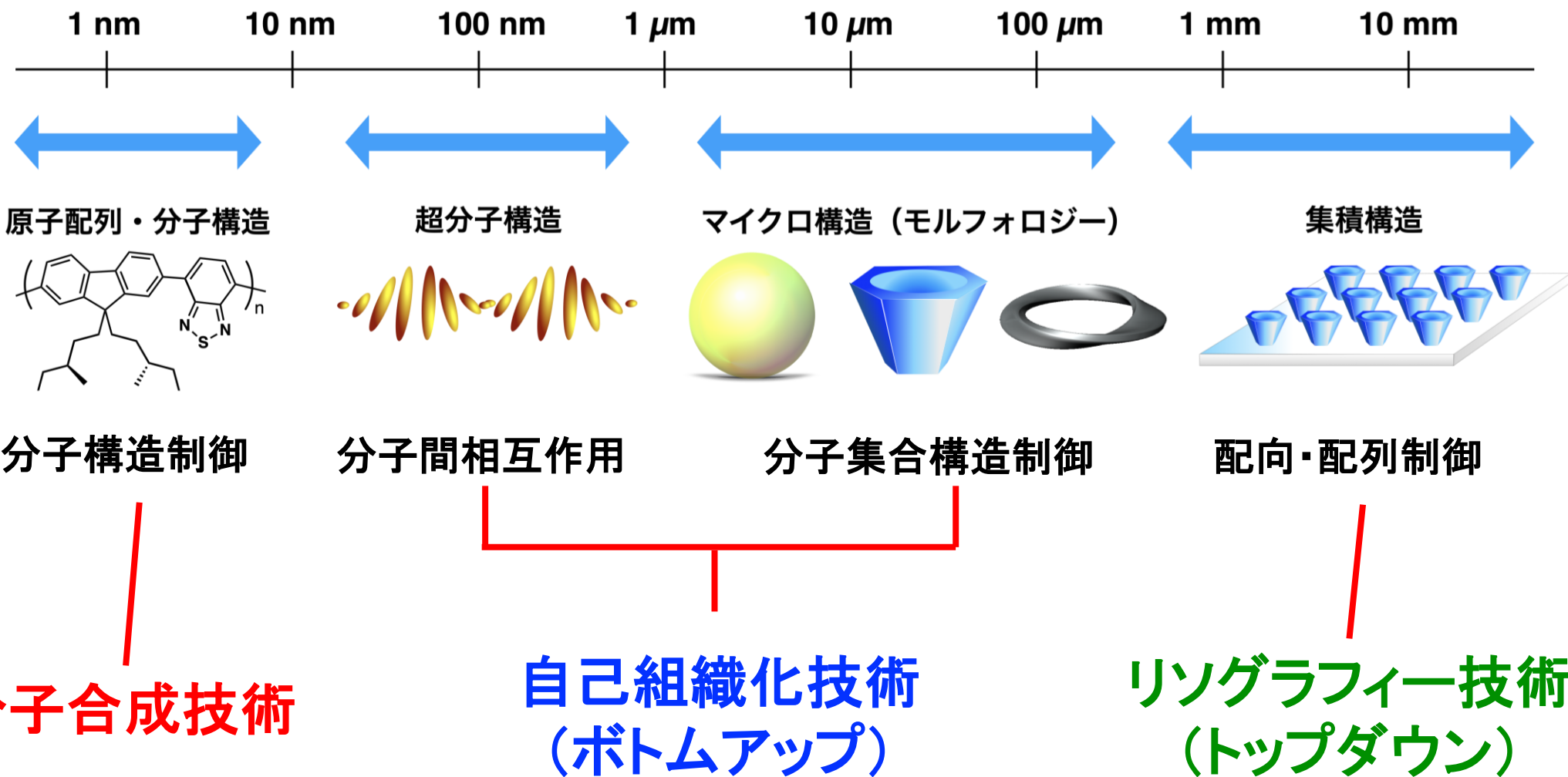


E. W. Meijer, *Chem. Rev.* 2006.

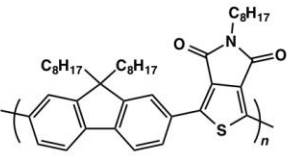
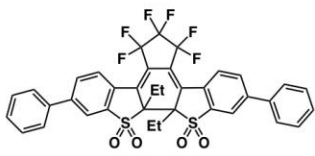
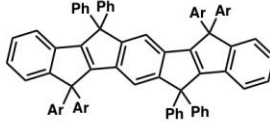
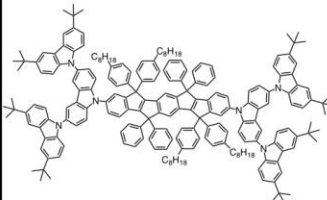
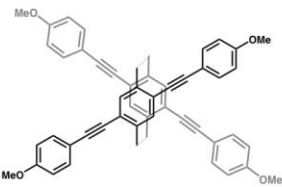
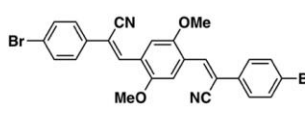
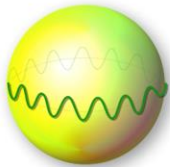
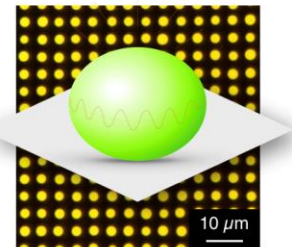
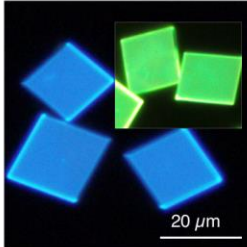

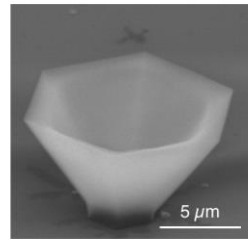
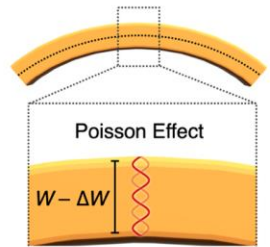


P. Calandra, *Colloid Surf. A* 2017.

分子集合体材料の応用・実用化において 各階層の構造制御が重要



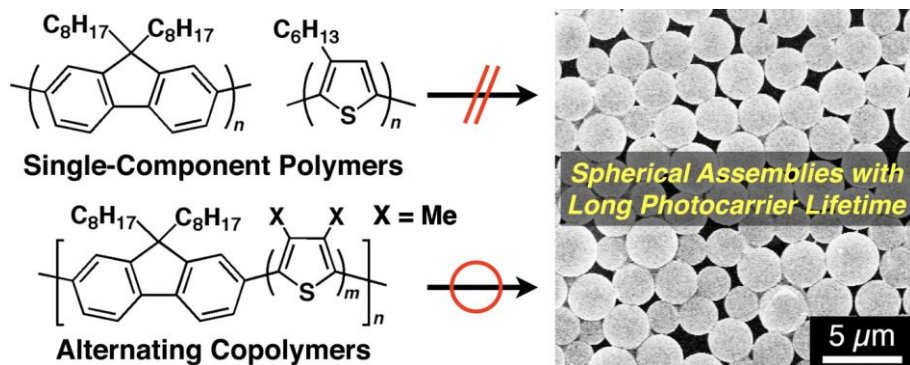
自己組織化による機能性材料の創成

材料	<p>π 共役ポリマー</p> 	<p>光異性化分子</p> 	<p>π 共役分子</p> 	<p>π 共役デンドリマー</p> 	<p>光学活性分子</p> 	<p>柔軟性結晶</p> 
形状	<p>マイクロ球体</p> 	<p>楕円球体・アレイ</p> 	<p>マイクロ結晶</p> 	<p>多面体結晶</p> 	<p>ボウル状結晶</p> 	<p>ロッド状結晶</p> 
光機能	<p>WGM共振器 マイクロレーザー</p>	<p>WGM分裂 光記録</p>	<p>WGM共振器 FRETレーザー</p>	<p>WGM+FP 共振器</p>	<p>円偏光発光 マイクロお椀</p>	<p>F-P共振器</p>
論文	<p>JACS 2013 Sci. Rep. 2014 ACS Nano 2016 AOM 2017</p>	<p>Mater. Horiz. 2020</p>	<p>Nano Lett. 2018</p>	<p>Angew. Chem. 2020 Comms. Chem. 2020</p>	<p>Science 2022</p>	<p>Adv. Opt. Mater. 2021</p>

有機マイクロ光共振器・レーザー

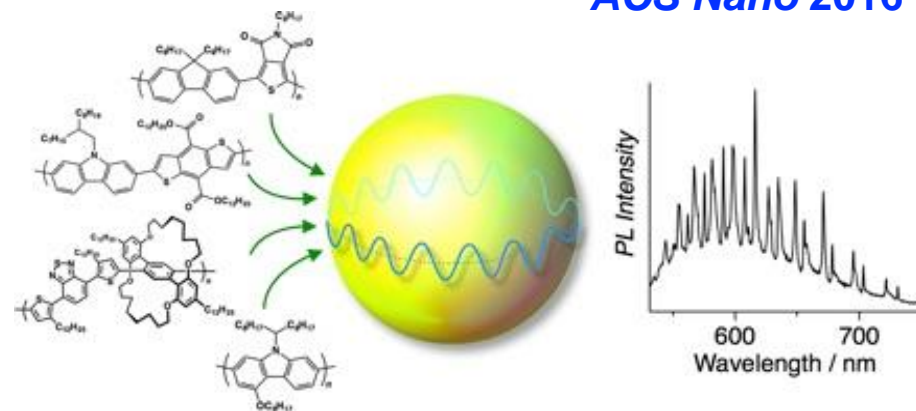
① π 共役ポリマーの自己組織化によるマイクロ球体形成

J. Am. Chem. Soc. 2013



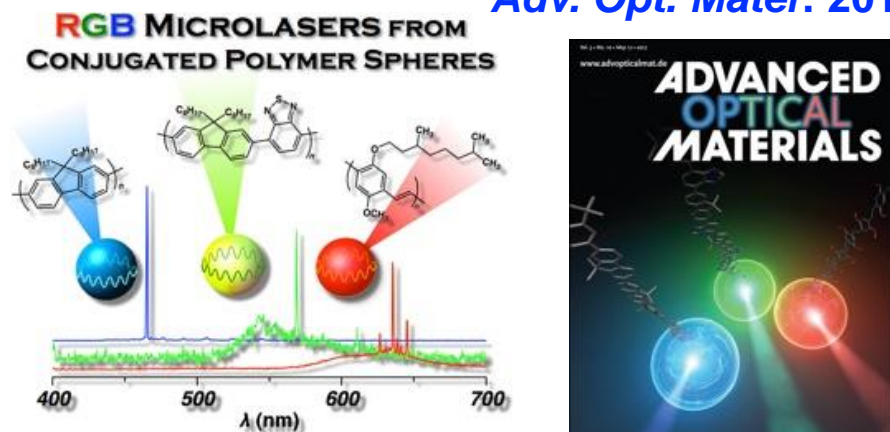
② π 共役ポリマーマイクロ球体からのWGM発光

Sci. Rep. 2014
ACS Nano 2016



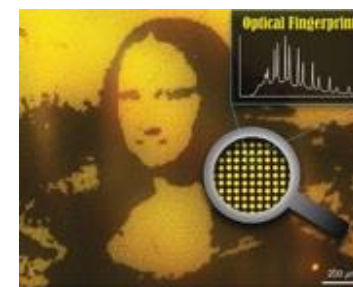
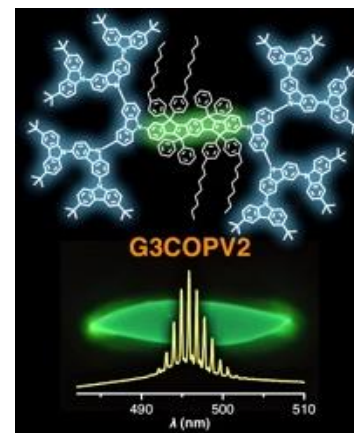
③ π 共役ポリマーマイクロ球体からのWGMLレーザー発振

Adv. Opt. Mater. 2017



④ π 共役マイクロ結晶からのレーザー発振・マイクロアレイ

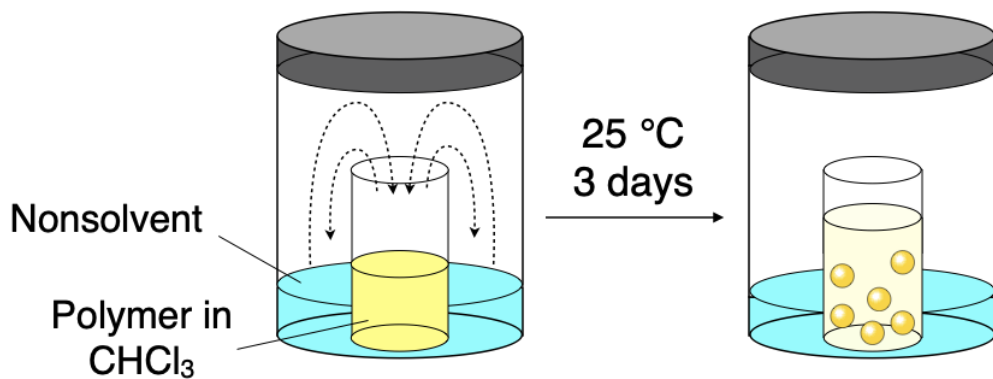
Nano Lett. 2018
Angew. Chem. 2020
Mater. Horiz. 2020



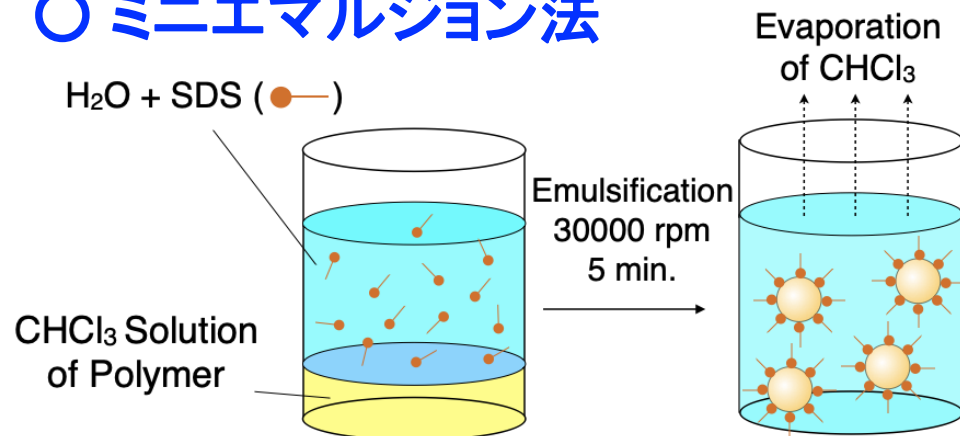
自己組織化プロセス

溶液プロセス

○ 蒸気拡散法

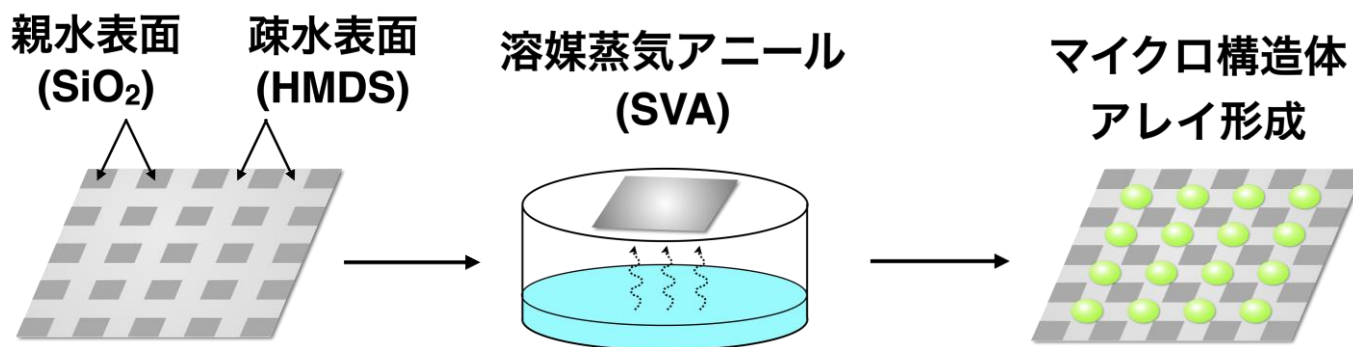


○ ミニエマルジョン法

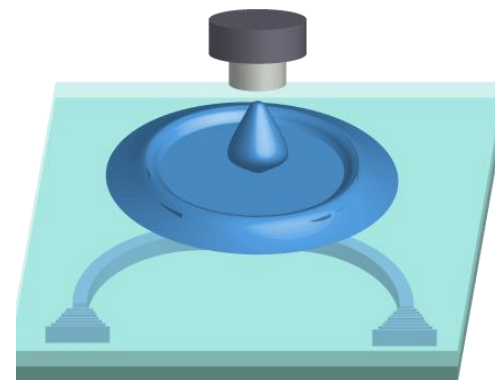


表面プロセス

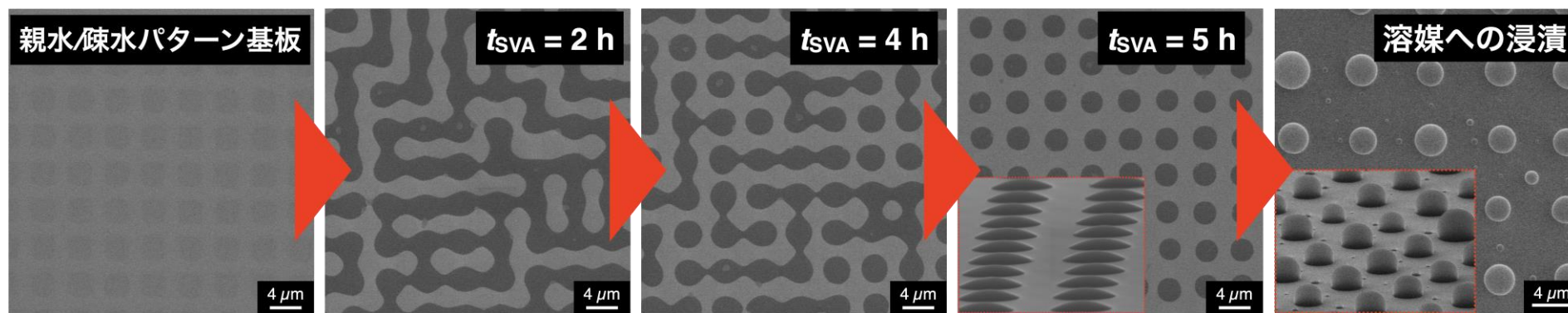
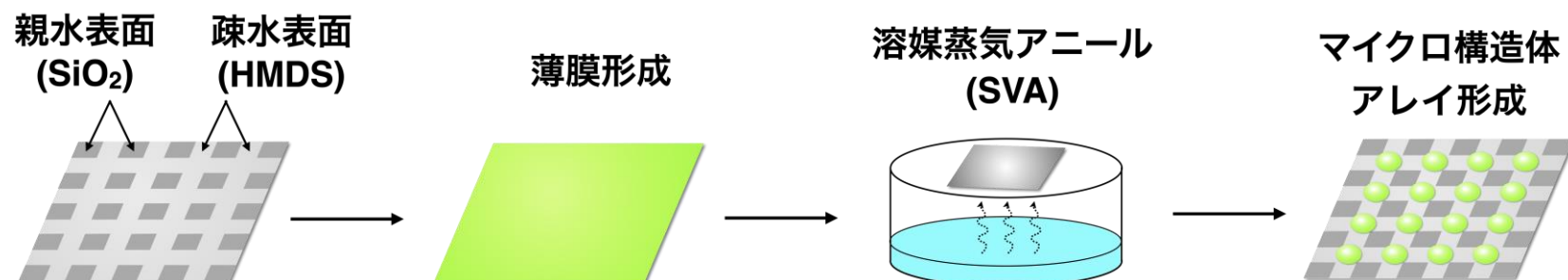
○ 表面自己組織化

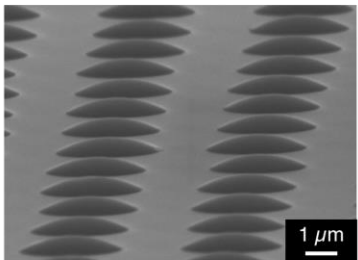
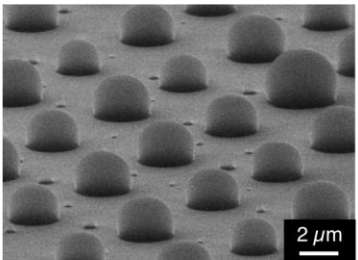
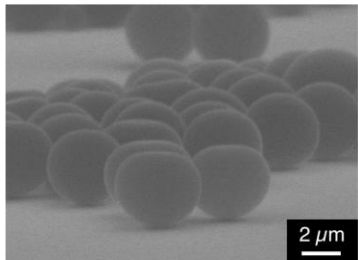
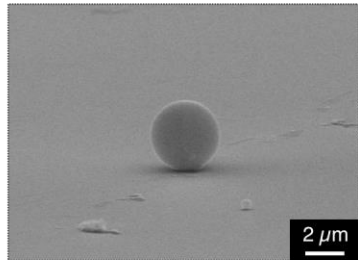


○ インクジェット法

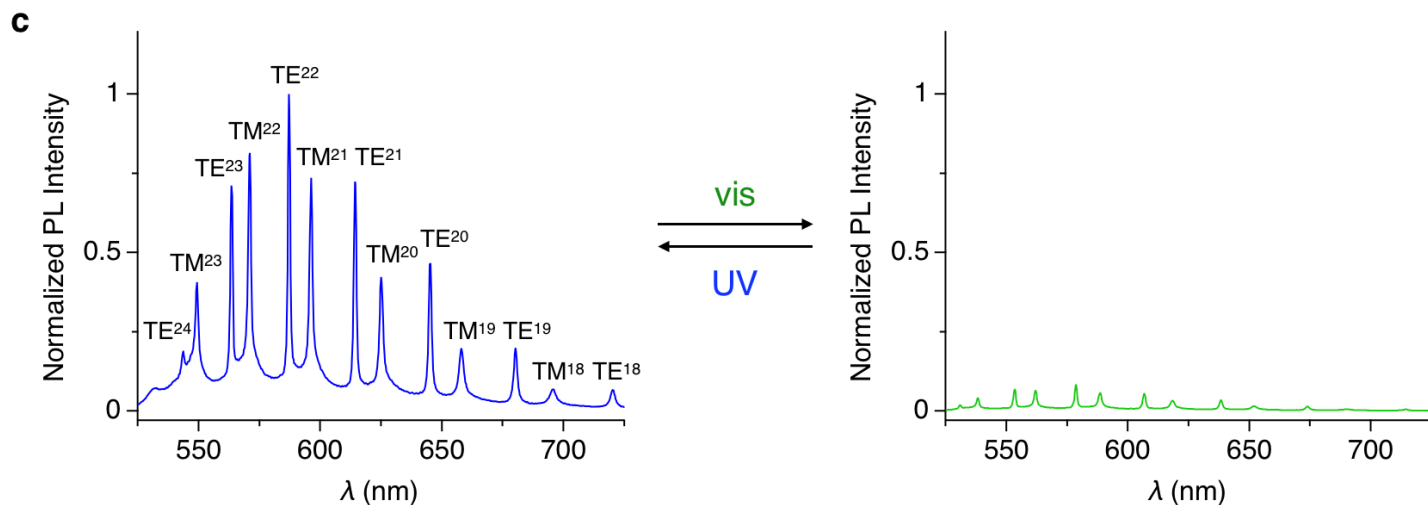
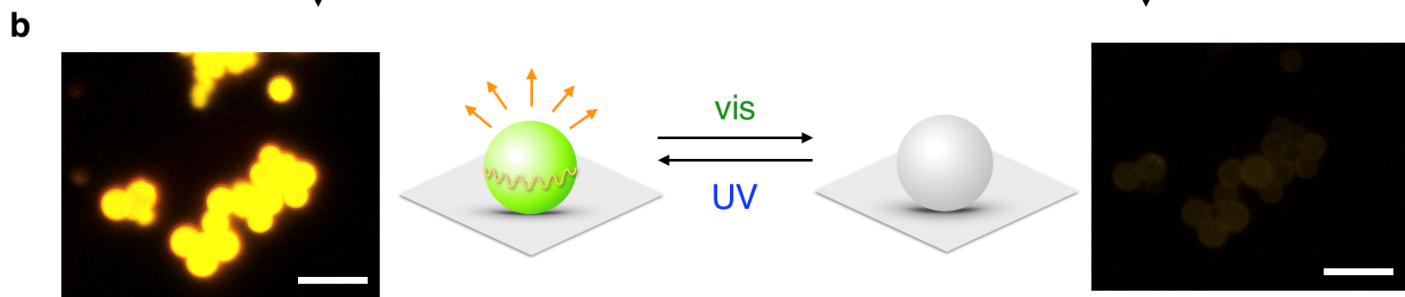
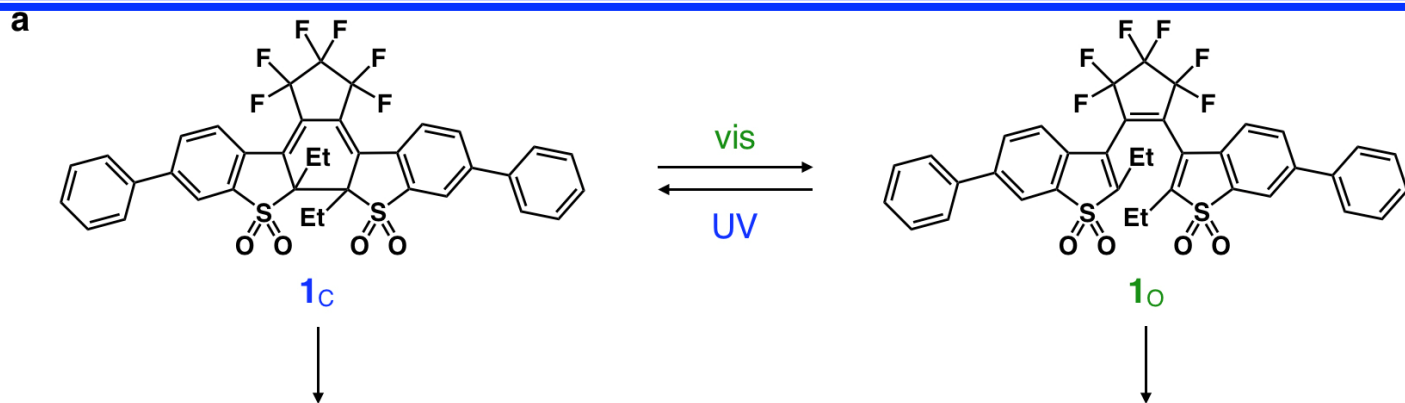


表面自己組織化の精密制御

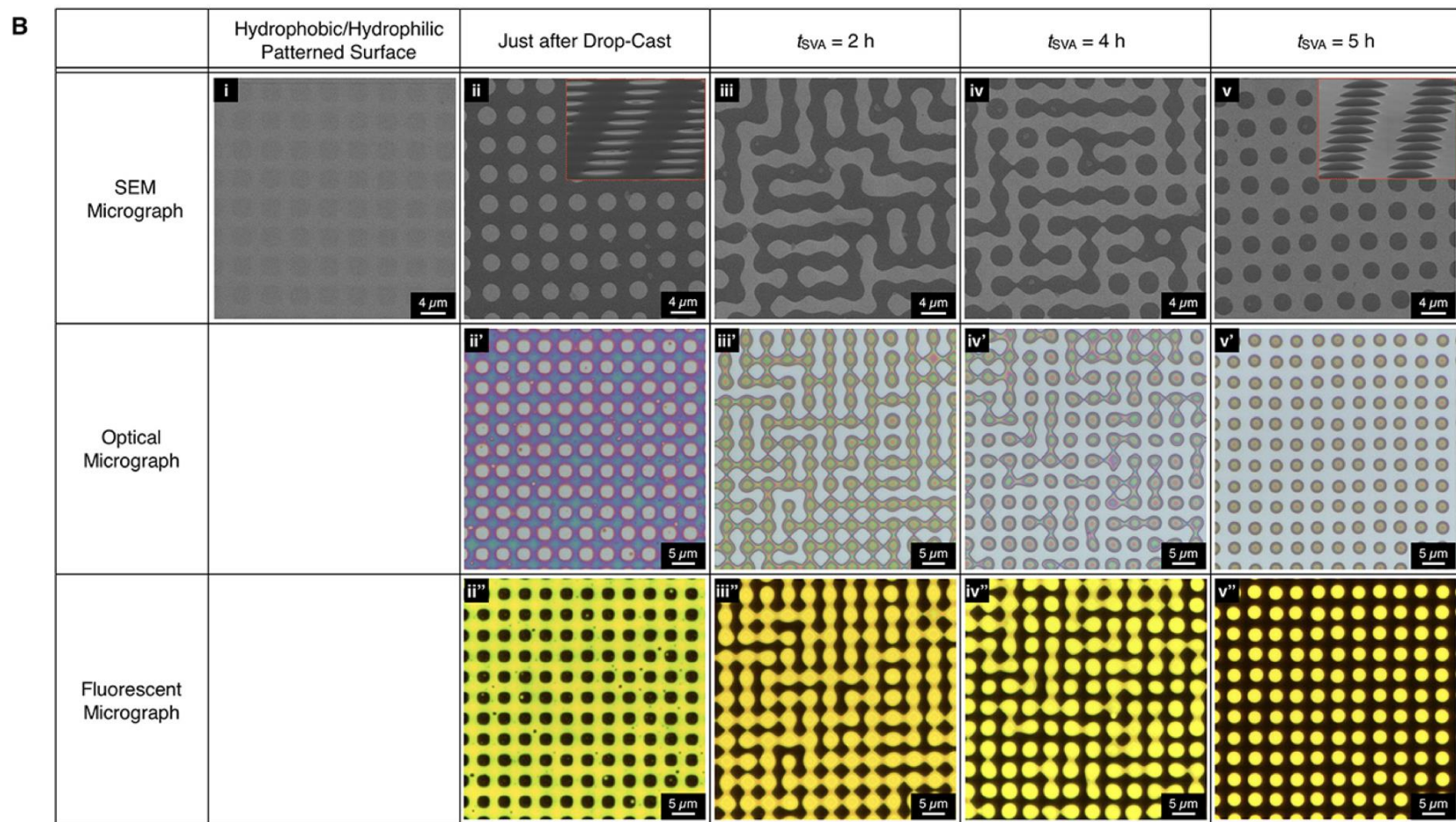
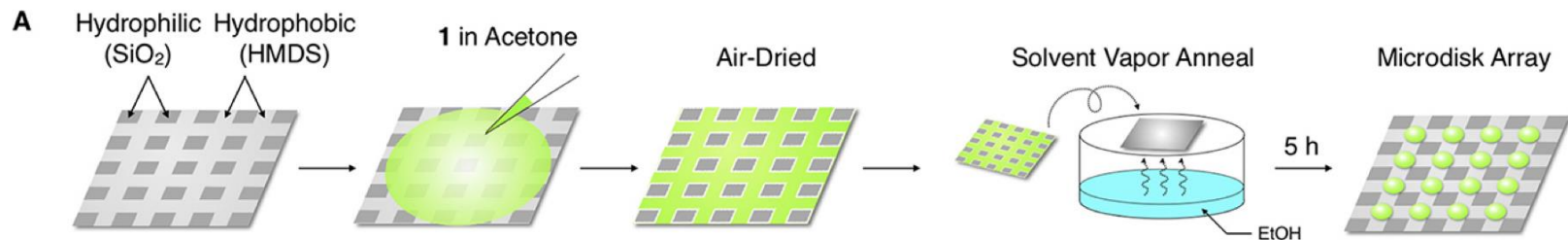


形状	ディスク	半球体	扁平楕円体	真球
手法	溶媒蒸気アニール	浸漬法	滴下・乾燥	界面析出法
SEM写真				
高さ/直径	0.25–0.40	0.70–0.90	0.80–1.0	1.0

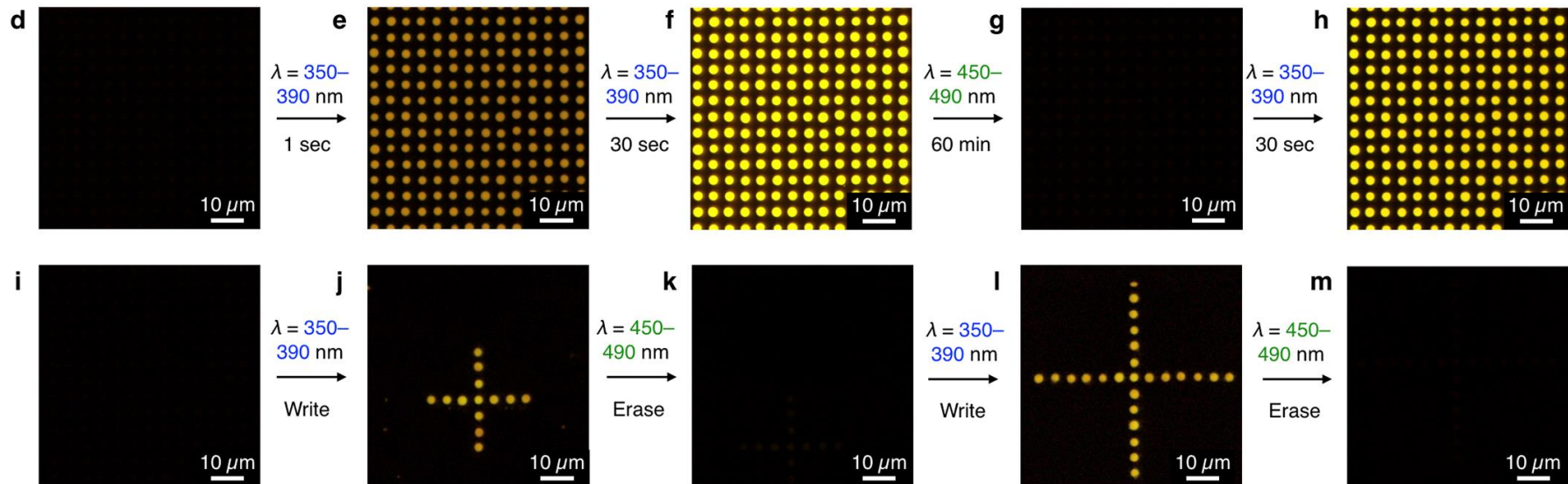
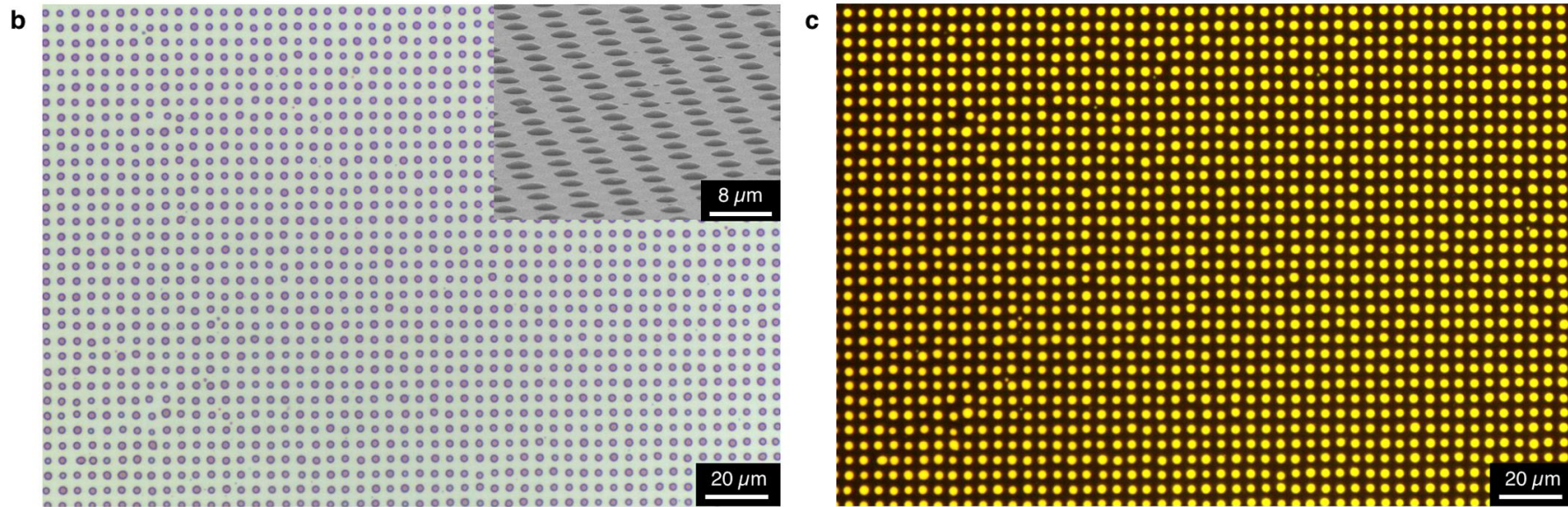
光異性化分子による光共振器スイッチ



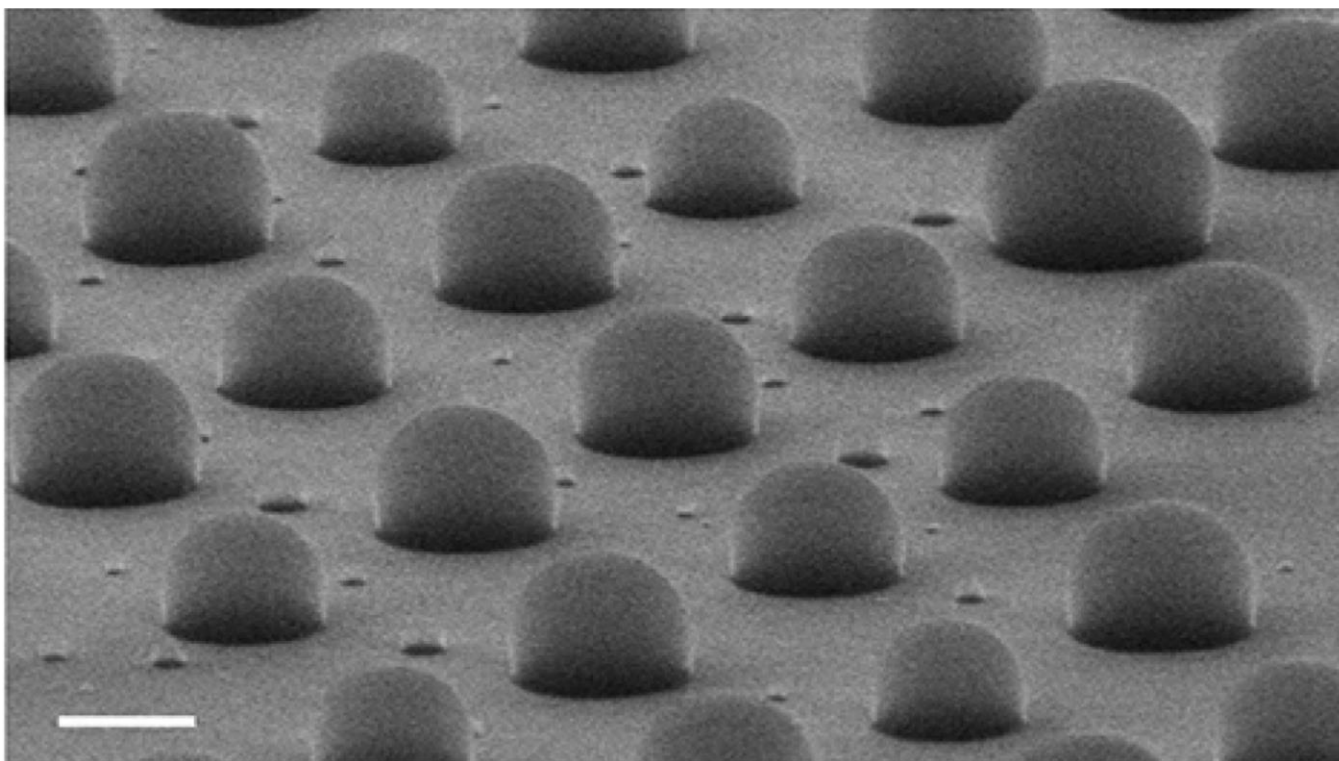
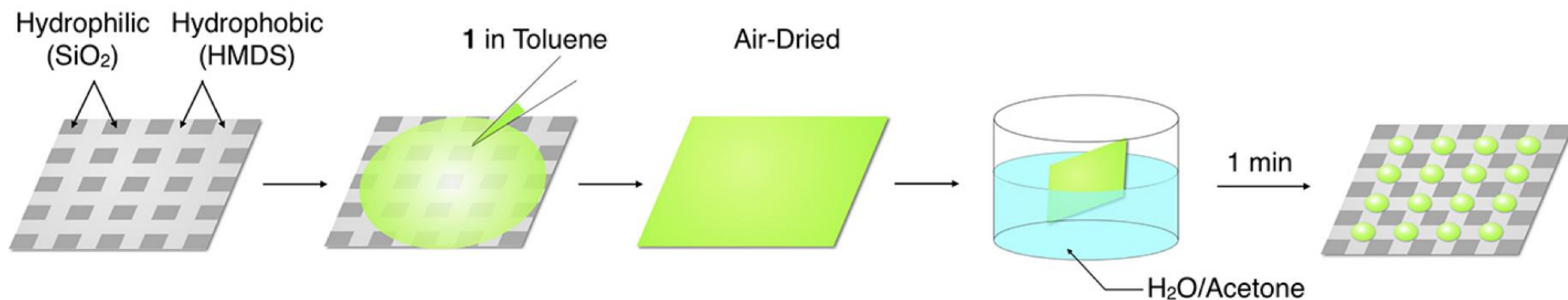
基板表面へのマイクロディスクアレイ形成



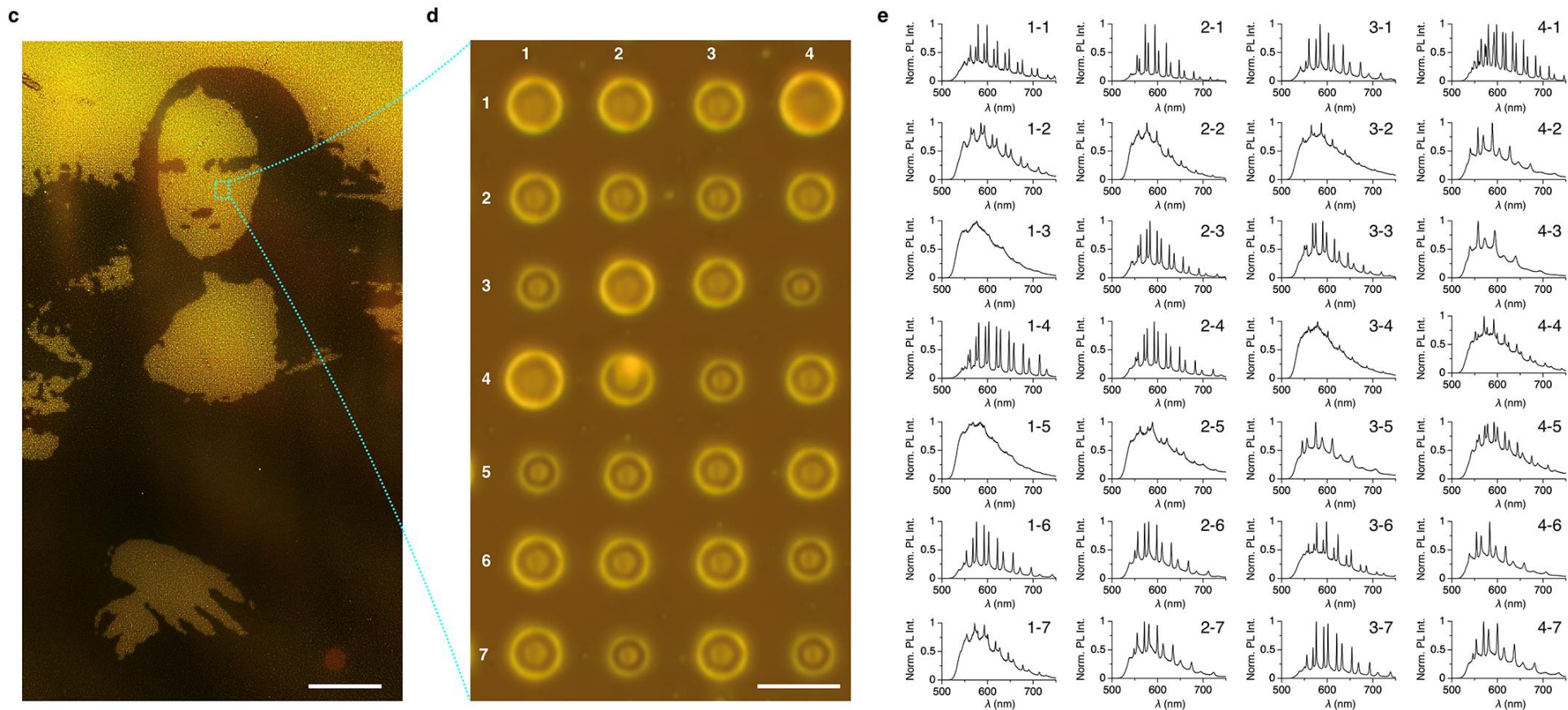
マイクロディスクアレイの発光ON/OFF



基板表面へのマイクロ半球体アレイ



偽造不可能なマイクロ光認証(PUF)素子



→ 物理的偽造不可技術(PUF)による、2段階の認証システム

1段階認証: マイクロQRコード

2段階認証: WGM指紋による認証

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、光メモリーやマイクロアレイ製造に適用することで、作製コストの低減などへのメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、マイクロレンズアレイの効果も期待される。
- また、達成された構造や特性に着目すると、マイクロアレイレーザーや光センシングといった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、基板の表面修飾によりマイクロメートルスケールの周期のアレイを形成可能なところまで開発済みである。
- 今後、これらのアレイについて、光メモリーやマイクロレンズアレイなどへの応用に向けて実験データを取得していく。
- 実用化に向けて、アレイの作製精度の向上、および使用可能な分子・材料の種類を増やすよう検討する必要もある。

企業への期待

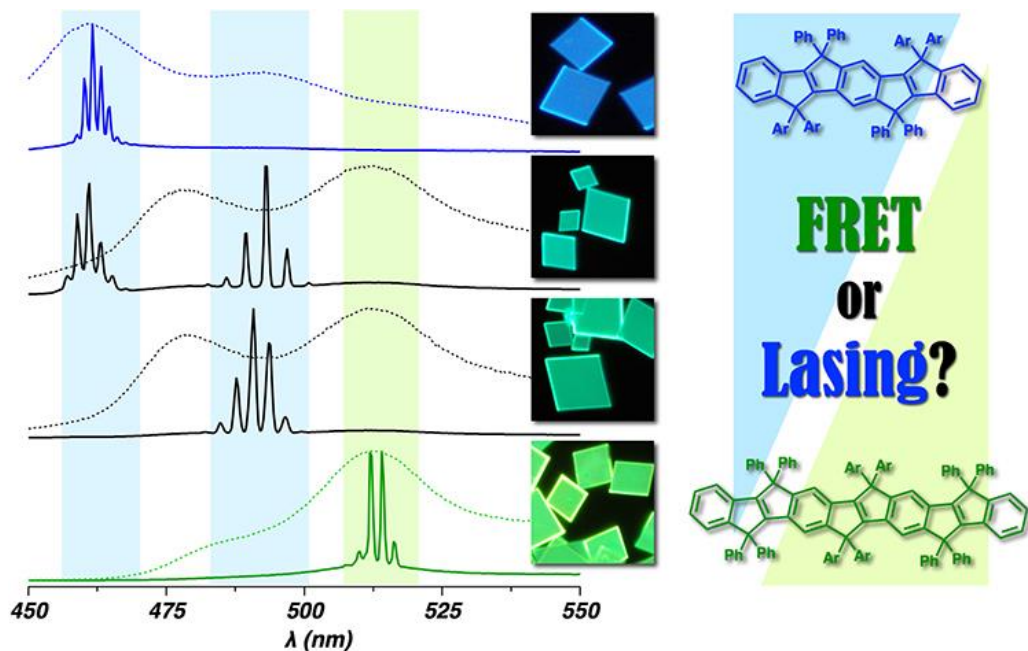
- 今後の応用と実用化については、企業がもっている光学素子作製技術により克服できると考えている。
- 光学素子作製技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、天然素材からなるポリマーマイクロビーズを開発中の企業、バイオ分野への展開を考えている企業にも、共同開発を期待する。

本技術に関する知的財産権

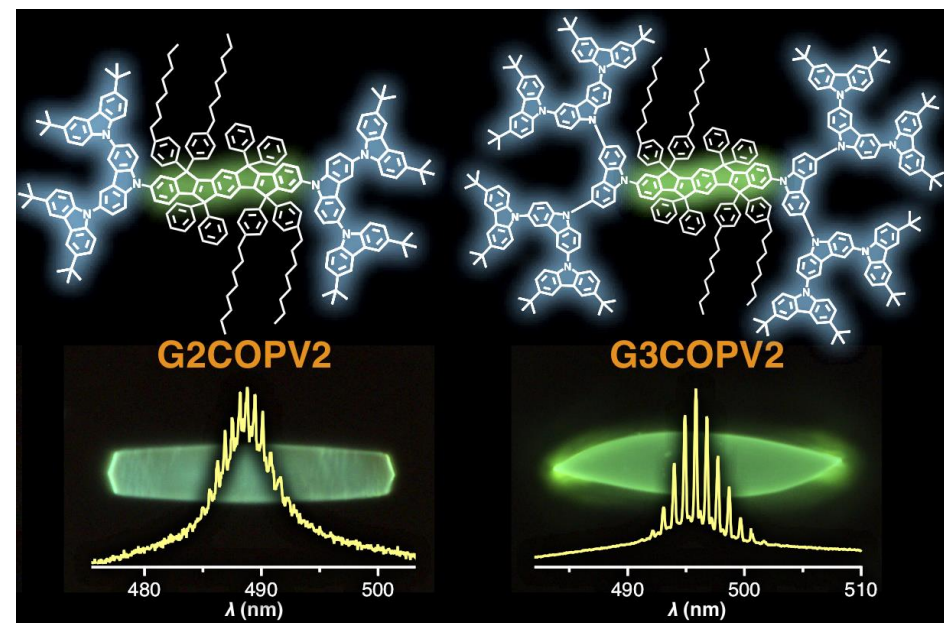
- 発明の名称 : 有機マイクロ共振器、有機マイクロ共振器アレイ、偽造防止システム、スイッチング素子、有機マイクロ共振器の製造方法、有機マイクロ共振器アレイの製造方法
- 出願番号 : 特願2019-021022
- 出願人 : 筑波大学
- 発明者 : 山本洋平、岡田大地

有機マイクロ結晶レーザー

◎FRETを介した発光変調と光捕集、レーザー機能発現



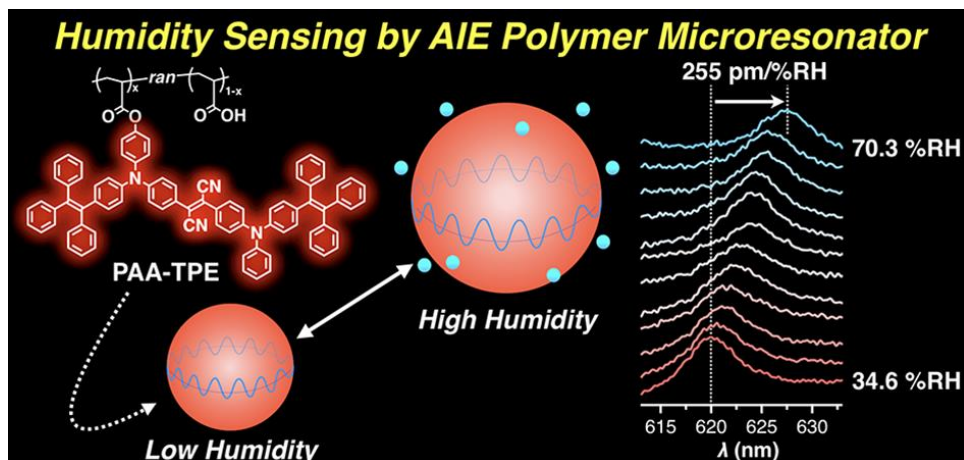
Nano Lett. 2018, 18, 4396.



Angew. Chem. 2020, 59, 12674.

ポリマーマイクロレーザによるセンシング

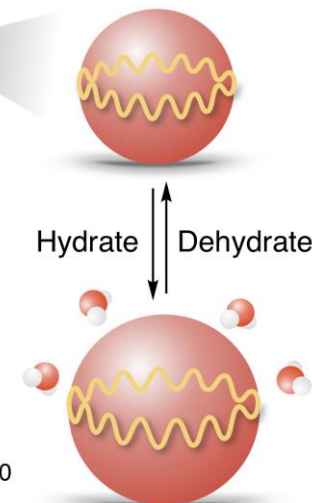
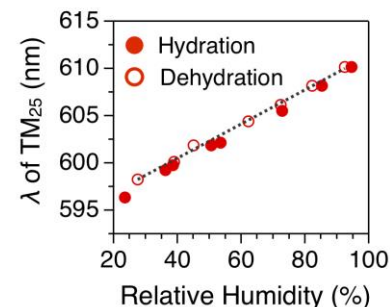
◎湿度センシング



Mater. Chem. Front. 2021, 5, 799.

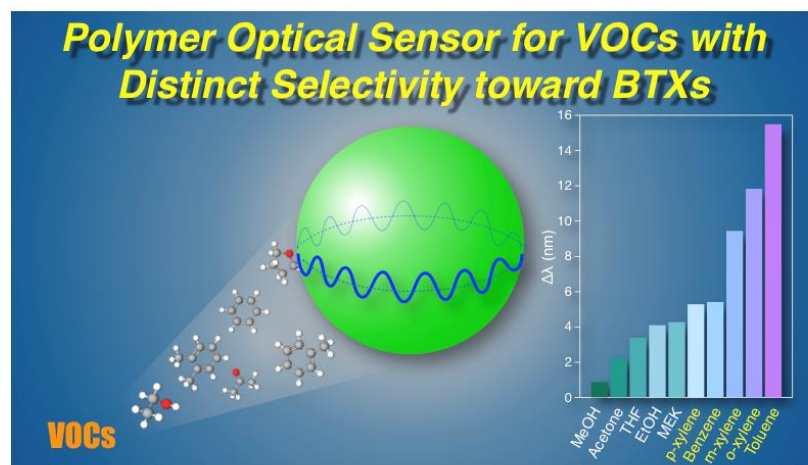


Silkworm
(*Bombyx mori*)



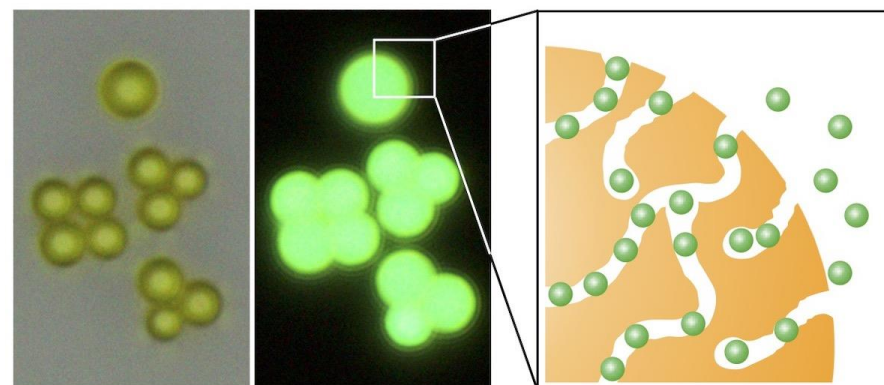
Mater. Chem. Front. 2021, 5, 5653.

◎揮発性有機物質センシング



ACS Omega 2021, 6, 21066.

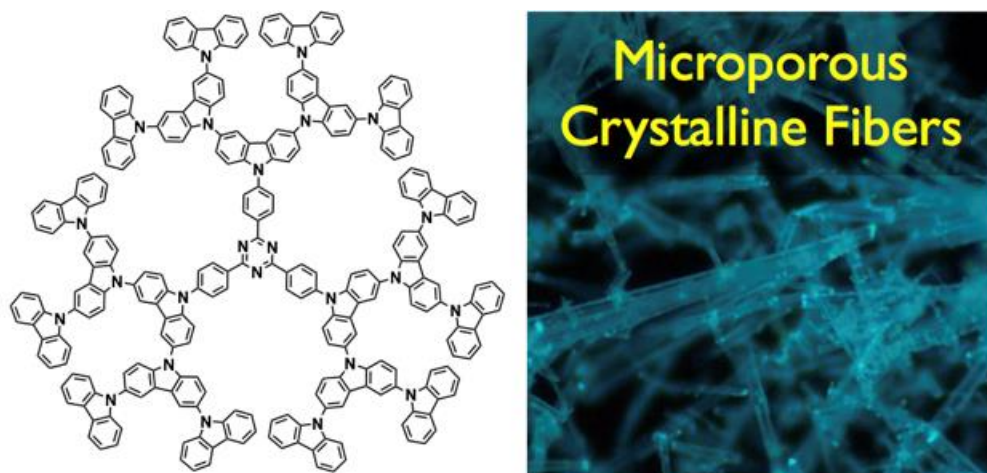
ppb-Level VOC Sensing with a Nanoporous Luminescent Resonator



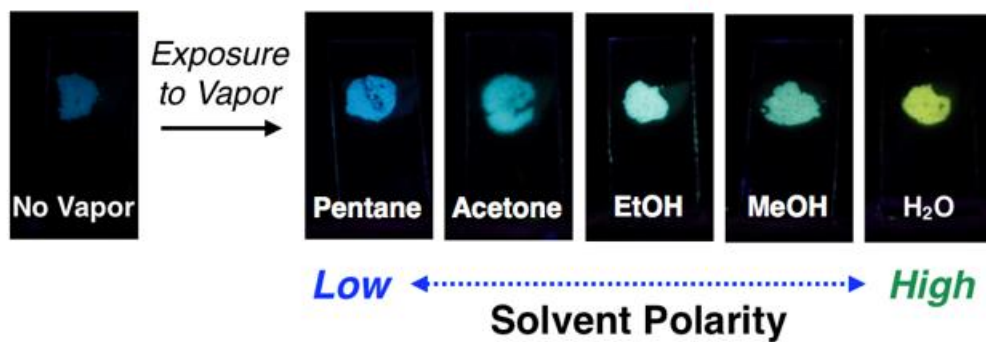
ACS Appl. Polym. Mater. 2022, 4, 1065.

色が変わるポーラス有機材料

◎溶媒蒸気による発光色変化



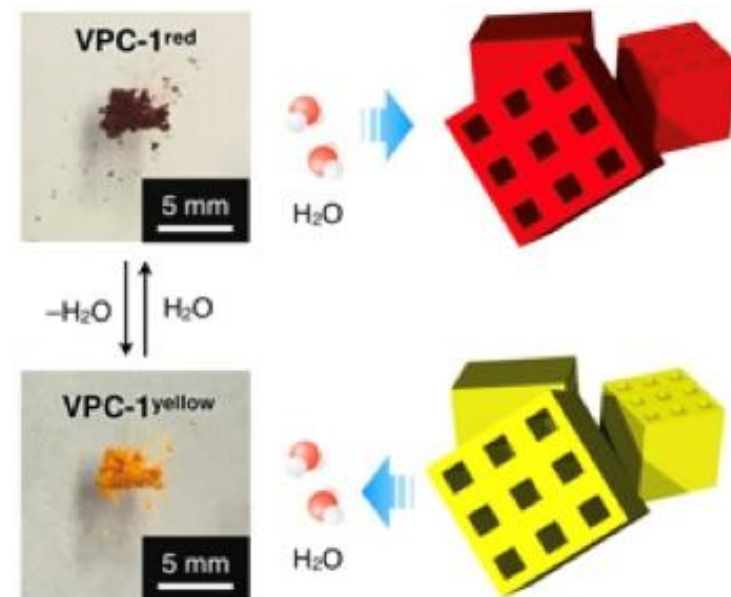
Turn-On PL Sensor for Vapors



Chem. Commun. 2018, 54, 2534.

ACS Appl. Polym. Mater. 2022, 4, 1065.

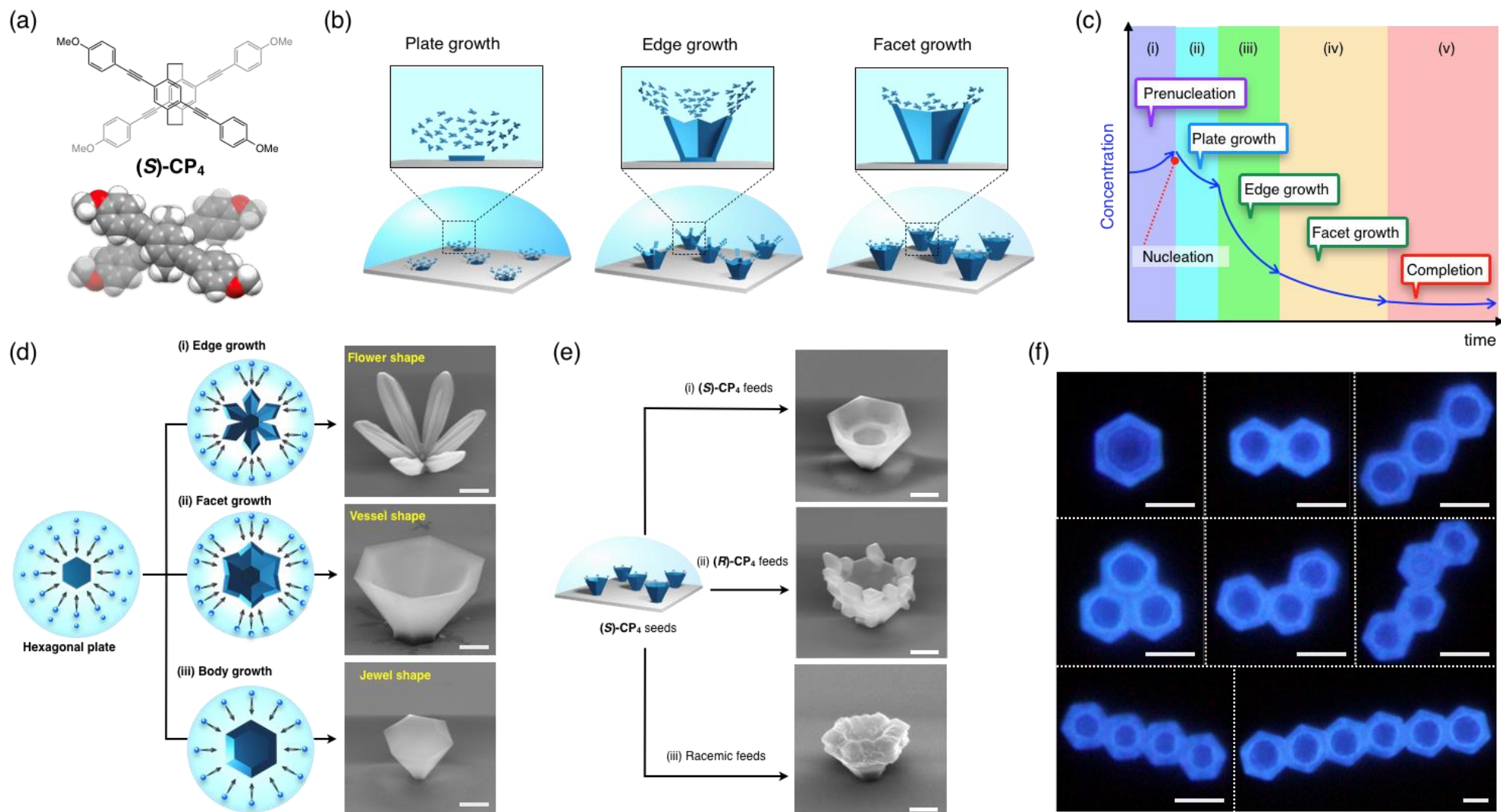
◎湿度変化に伴う発色変化



Commun. Chem. 2020, 3, 118.

お椀型有機マイクロ結晶

◎サイズ、形状、配向が揃った有機マイクロスケルタル単結晶



Science 2022, 377, 673.

産学連携の経歴

- 2013年-現在 筑波大学にて研究実施
(特許取得数：約25件)
- 2020年-2021年 JST SCORE事業に採択
- 2020年-2025年 JST CREST事業に採択
- 2022年1月 筑波大学発ベンチャー
マイキューテック株式会社設立
: マイクロ球体化技術の事業化による実装を目指す
 - ◎ マイクロ球体共振器・マイクロアレイ
 - ◎ 天然ポリマーマイクロビーズの事業化

お問い合わせ先

筑波大学 国際産学連携本部

技術移転マネージャー

塚本 正志

TEL : 029-859-1669

FAX : 029-859-1693

e-mail :

tsukamoto.masashi.fw@un.tsukuba.ac.jp