解　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **94**〔4〕, 96-99 (2021)

Mie共鳴により発色するシリコンナノ粒子インクの開発

杉本　泰*,†・岡﨑拓真*・藤井　稔*

*神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻　兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1（〒657-8501）
† Corresponding Author, E-mail: sugimoto@eedept.kobe-u.ac.jp

（2021年2月22日受付，2021年3月17日受理）

要　　旨

構造色は半永久的に退色しない技術として近年注目されているが，複雑な構造を長周期に配列する必要があり，大面積に着色可能な塗料としての利用は原理的に困難である。また，発色の角度依存性が大きいという問題がある。本研究では，高屈折率誘電体のシリコンのナノ粒子が可視波長域で狭帯域なMie共鳴散乱を示すことに着目し，その分散溶液を開発することで，小さい角度依存性，高彩度な発色を兼ね備えた構造色インク色材の開発を目指す。独自に開発した単分散かつ高い結晶性のシリコンナノ粒子の分散溶液を用いて，Mie共鳴に基づいた新たな構造発色インク色材を創製する。

キーワード：構造色，Mie共鳴，シリコン，コロイド，ナノ粒子

1. はじめに

1.1　構造色

構造色は，光の波長程度の微細構造による散乱，干渉，回折等の現象を用いて特定の波長の光の反射を強める発色手法である。色素の光吸収（電子遷移）とは異なり，本来無色である物質が微細構造と秩序配列によって物理的に発色するため，退色しない着色技術として注目されている。自然界ではモルフォ蝶やタマムシの羽がよく知られており，近年ではそれらを模倣した技術の実用化が進展している。しかしながら，干渉を用いた構造色は角度に敏感であり，観測角度によって色が変化する“遊色効果”が顕著である。これらを緩和するため，コロイドアモルファス集合体[1]など短距離秩序のみを有するナノ構造材料が開発されているが，反射スペクトルはブロードであり，色相の制御性や鮮やかな発色には課題がある。

1.2　ナノ粒子の構造色と本研究の目的

近年，光の波長より小さい共振器である“ナノアンテナ”が示す角度依存性の小さい構造発色に関する研究が活発化している。とくに，金・銀・銅の貴金属ナノ構造は，自由電子の集団振動（局在表面プラズモン共鳴）により，特定波長の光を吸収・散乱し，プラズモニックナノアンテナと呼ばれている。プラズモニックナノアンテナは，大きな光吸収・散乱断面積を示すため，波長よりもはるかに小さい単一構造で発色が可能である。プラズモニックナノアンテナを用いた構造色は，金属の種類やナノ構造体のサイズ・形状により広い範囲で共鳴波長制御が可能であるという特徴を有しており，プラズモニックカラーとして知られている[2]。一方，貴金属材料は可視波長域に吸収損失をもつため，高彩度発色が困難であるという問題がある。また，可視波長域に高Q値の局在表面プラズモン共鳴を有する材料は金もしくは銀に限られており，塗料や顔料への応用は材料コスト面で大きな問題となっている。

最近，プラズモニックカラーに代わる構造色として，誘電体ナノ構造の“Mie共鳴”が注目されている。われわれのグループでは，新たな構造発色性ナノ粒子として高い屈折率をもつ結晶シリコンの球状ナノ粒子形成技術を開発している。さらに，それを溶液に分散させることで，「塗る」と「乾かす」のみで，大面積に着色できる“構造色インク”を開発している。

2. Mie 共鳴による発色

球状粒子の光学応答は，1908年にG. MieによりMaxwell方程式の厳密解が示されており，解析的に求めることができる[3]。**Fig. 1**（a）は，最低次のMie共鳴の様子を示している。吸収のない屈折率nの物質からなる直径D（nm）の球状粒子に波長λ（nm）の光を入射すると，$D \sim \lambda/n$の関係を満たすとき，最低次のMie共鳴が励起される。この共鳴では，球の内部を周回する電場により磁気双極子が励起されるため，磁気双極子（magnetic dipole：MD）モードと呼ばれる。磁気双極子モードは，内部に電場が誘起されない金属材料には存在せず，誘電体材料固有のモードである。Fig. 1（b）に$n=2$と$n=4$のナノ粒子の散乱効率（散乱断面積/$\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2$）の波長依存性を示す。$n=2$の場合は，点線のように共鳴スペクトルの線幅がブロードであり，可視域全体の波長の光を散乱するため，散乱色は白色に近い。一方，物質の屈折率が$n=4$と非常に大きい場合，共鳴が先鋭化し明瞭な散乱ピークがあらわれる。この粒子では特定波長

〔氏名〕すぎもと　ひろし
〔現職〕神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 助教，JSTさきがけ 研究員（兼任）
〔趣味〕バスケットボール
〔経歴〕2012年神戸大学工学部電気電子工学科卒業。2014年4月日本学術振興会特別研究員（DC1），2014年9月ボストン大学フォトニクスセンター訪問研究員（～2015年）。2016年3月神戸大学大学院博士後期課程修了（博士（工学））。2016年10月～現職，2019年10月～JSTさきがけ研究員を兼任。

© 2021 Journal of the Japan Society of Colour Material