

角度依存性のない鮮やかな構造色を示す生き物に倣い、 非退色性の構造発色性顔料、光学デバイスを構築 —安全で退色性のない有機-無機融合顔料や表示材料への応用に期待—

名古屋大学大学院工学研究科（研究科長：新美 智秀）の竹岡 敬和（たけおか ゆきかず）准教授の研究グループは、東京理科大学の吉岡 伸也（よしおか しんや）准教授との共同研究で、角度依存性のない構造色を示す生物の組織を参考にして、退色性の少ない構造発色性顔料および色相が変化する光学デバイスを開発しました。

例えば、ある種のカケスのように、鮮やかな角度依存性のない構造色を示す羽を持つ鳥がたくさんいることが知られています。その多くが、羽枝の中に多数存在するサブミクロンサイズの網目が短距離秩序を有するために、特定の波長領域の可視光が干渉性の散乱を引き起こし、角度依存性が小さい構造色を示す可能性があります。しかし、そのような微細構造の存在だけでは、鳥の羽の見た目は白っぽく、決して鮮やかな色を発現しません。鮮やかな角度依存性のない構造色を示す羽枝には、その微細構造の背景に黒色物質が存在することが必要なのです。

本研究では、鳥の羽枝の微細構造と類似の構造を有機-無機融合材料を用いて人工的に精密に作ることで、その組織構造と光学的性質との因果関係を調べた結果、鮮やかな角度依存性のない構造色を示すためには、干渉性散乱を生じる構造体の膜厚の制御と黒色背景の両方の存在が重要であることを明らかにしました。得られた知見を元に、様々な鮮やかな角度依存性のない構造色を示す退色性の少ない有機-無機融合顔料を、シリカ微粒子などの安価、安全、安定な無機材料と高分子電解質を利用して作ることができることを示しました。また、膜厚を精密に制御して調製した干渉性散乱を生じる構造体の背景にクロスニコルを配置し、背景からの光の透過性を制御することにより、構造発色性を切り替えることのできるシステムの構築にも成功しました。

本研究成果は、2017年4月27日午前10時（独国時間：日本時間27日17時）発行のドイツ国際学術雑誌『*Advanced Materials*』誌に掲載されました。

構造発色性の生物組織に倣い、 非退色性の有機無機融合顔料や 色相の変化する光学デバイスを開発

～安全で安価な有機-無機融合材料からなる環境低負荷な色材～

【概要】

名古屋大学大学院工学研究科 竹岡敬和准教授らは、東京理科大学の吉岡伸也准教授との共同研究で、角度依存性のない構造色を示す鳥の羽を参考にして、無機微粒子と高分子電解質を用いた退色性の少ない構造発色性顔料および色相が変化する光学デバイスを開発しました。

ステラーカケスなどの鮮やかな構造色を示す羽には、サブミクロンサイズの特定の大きさの細孔が短距離秩序を持って等方的に分布（アモルファス状態）しています。各細孔によって散乱した光は、秩序構造があることで干渉して強め合う結果、羽は構造色を示す可能性を持ちます。ただし、このような構造があるだけでは、羽からは鮮やかな構造色は観測されません。このような構造を有するものからは非干渉性の多重散乱が可視光の全域に生じう

るため、その影響が強ければ、羽は白っぽく見えてしまうのです（図1右）。しかし、青いステラーカケスの羽は、可視光の波長の長さで屈折率の変化に短距離秩序を有する微細構造とその背後に存在する黒色のメラニン顆粒の利用により、鮮



図1 青い色の羽を持つステラーカケス（左）とそのアルビノ種（右）：両鳥の羽には短距離秩序を有する細孔構造があるが、左の種にはその裏にメラニン顆粒が存在する。Reproduced with permission from nature's pic's (www.maturespicsonline.com)（左）、Reproduced with permission from Mr. Bill Schmoker(<http://www.schmoker.org/BirdPics/Whitey.html>)（右）

やかな角度依存性のない構造色を示す（図1左）ことが知られています。同じようなメカニズムを利用した構造発色性の生物が他にも沢山います。

本研究では、まずは、上述した青い鳥の羽の構造を模倣することで、短距離秩序を有

する微細構造から生じる角度依存性のない構造色に対する背景の黒色物質の影響について調べました。その青い鳥の羽を参考にした構造発色性材料は、黒色の石英基板上に粒径の揃ったサブミクロンサイズの球形シリカ粒子からなるコロイドアモルファス集合

Cycles: 3 5 8 10 15 50

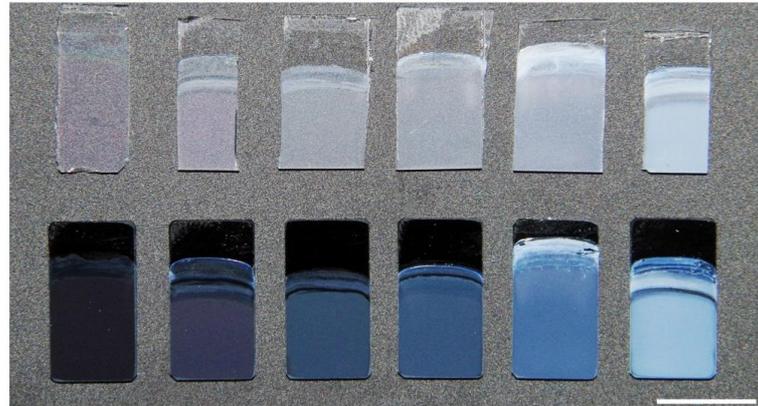


図2 透明なガラス基板（上）、および、黒色基板（下）上に、LbL法を用いて調製した短距離秩序を有するシリカ微粒子集合体の光学写真：背景が黒いと鮮やかな構造色を示すようになる。（上に示した数字は、LbL法による積層回数

体を、高分子電解質と Layer-by-Layer 法(LbL法)によって融合することで作製しました

（図2）。黒色のガラス基板上に作製したコロイドアモルファス集合体は、膜厚の増大と共に角度依存性のない鮮やかな構造色を示すようになり、膜厚が約 $1\sim 2\mu\text{m}$ の場合

にその構造色は最も鮮やかに見えるようになることが分かりました。また、この発色メカニズムを利用した顔料を作製するために、粒径が 5

μm の黒色微粒子を芯材として利用し、その周りに LbL法によって、同様のコロイド

アモルファス集合体を形成しました。その結果、用いたコロイド粒子の大きさに応じて異なる色合いを示す構造発色性顔料が得られることを明らかにしました（図3）。さらに、この発色メカニズムを利用して、構造色の発色性が切り替えられる光学デバイスの構築にも取り組みました。コロイドアモルファス集合体の背景として、二枚の偏光板を

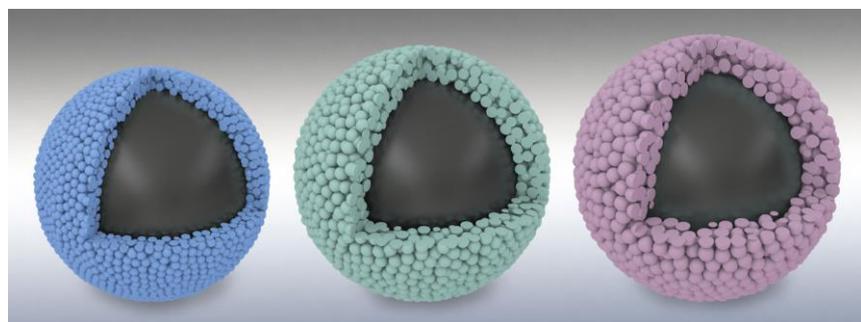
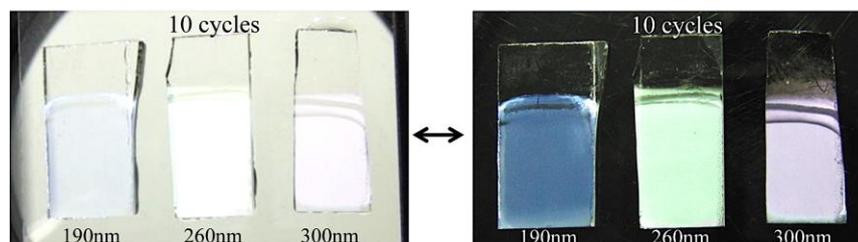


図3 黒色微粒子をコアにして、LbL法にて調製した短距離秩序を有するシリカ微粒子と高分子電解質の融合体：シリカ微粒子の粒径に応じて、様々な色を示す。

利用した黒色の度合いを可変できるシステムを用いると、その黒色の度合いに応じた構造色の鮮やかさの制御ができることも明らかにしました (図4)。

本研究成果は、2017年4月27日午前10時発行 (独国時間：日本時間27日17時)、ドイツの国際学術雑誌『*Advanced Materials*』誌に掲載されます。



【背景】

長期間屋外に貼られたポスターが、

図4 粒径の異なるシリカ微粒子からなる短距離秩序を有する集合膜の背景を2枚の偏光フィルターによって、白と黒に変えると、集合膜の色調が変化する。

色あせた状態になっているのを目にした人は多いでしょう。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) が使われており、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す。他にも、水分や化学物質により反応して退色する場合があります。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ます。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、人に直接接触するような用途には使用できる種類が限定されています。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ます。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ます。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のです。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でしょう。そのためには、自然界に豊富に存在し、環境負荷の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と考えられます。構造発色性材料はそのような色材の候補と考えられ、研究が取り組まれています。

また、従来の構造発色性材料のイメージである、キラキラ感や角度依存性を無くすことに関しても、我々の過去の研究 (例えば、*Angewandte Chemie International Ed.* **52**, 7261 (2013) など) をきっかけに世界中で取り組まれるようになりました。さらに、より機能性の高い構造発色性材料の開発も取り組まれており、環境の変化や刺激に応じて色が変わるような構

造発色性材料の研究が進んでいます。

【ポイント】

構造色の紹介として、“光の波長サイズで異なる屈折率の物質からなる周期構造が存在することに起因する光の照射角度や見る角度によって変化する色”であると説明されることが多く見られます。しかし、この説明は必ずしも正確ではありません。まず、生物や人工物の両系において、周期構造がなくとも短距離秩序があるだけで構造に基づく色が観測され、しかも、その色には角度依存性がほとんどないことが、最近の多くの研究によって明らかになっています。また、光の波長サイズの微細構造があっても、必ずしも明確な色相の色が観測される訳ではないのです。鮮やかな構造色を示すには黒色物質の助けが必要となることが分かってきました。

例えば、鮮やかな青色を示すモルフォ蝶の羽は、微細構造の背後に黒や焦げ茶色の色素が存在します。そのような色素がない種のモルフォ蝶の羽は、特定の方向のみで青い反射が強く見え、全体的には白っぽくなります。黒い色素を抜くことで、白いストライプ模様を作り出している蝶も知られています。生物だけではなく、多くの構造発色性材料とされるものを示した写真を見れば、その背景には黒色の紙などをおいて撮影することで、色鮮やかに見せる工夫を施しています。

つまり、鮮やかな色相の構造色発現には、光の波長サイズの微細構造が原因で生じる干渉色に加えて、可視光領域の他の波長の光の散乱を抑えるために、黒色背景の存在が重要になるのです。このことを理解した上で、我々は人工の鮮やかな構造発色性材料を構築するために、黒色の背景を利用した材料研究に取り組みました。

【成果の意義】

光の波長サイズの秩序構造の膜厚の制御とその背景に黒色物質を置くことの組み合わせにより、安全安価で非退色性の有機-無機融合顔料の調製や、色相の可逆な変化ができる光学デバイスの構築が可能となります。

【用語説明】

構造色：光の波長サイズの微細構造が原因で生じる干渉色

【論文名】

出典： *Advanced Materials* (2017):

DOI: 10.1002/adma.201605050

タイトル : Bio-inspired Bright Structurally Coloured Colloidal Amorphous Array Enhanced by
Controlling Thickness and Black Background

著者名 : 岩田政典¹、手島翠¹、関隆広¹、吉岡伸也²、竹岡敬和¹

所属 :¹名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻

²東京理科大学理工学部物理学科

