

モルフォ蝶のミステリーに基づく、けばけばしくならない光輝粉体の開発

大阪大学大学院工学研究科

齋藤 彰

Morpho butterfly's blue is known as a typical structural color, which attracts interest due to metallic luster from a biological body. However, the blue by interference having high reflectance (>60%) contradicts single color in too wide angle. The key of this mystery is nanostructure having nano-disorder preventing the rainbow color. According to this principle, we have developed a new type of color powder having luster without loud glitter by emulating the 3D nanostructures. Also we have developed a quite simple process to fabricate the *Morpho*-powder and film based on a new principle.

1. 緒言

構造色は光波長レベルのナノ構造による発色で、大抵は干渉や反射による「光輝色」を帯びる。このためすでに多くの化粧品(マニキュア・アイシャドー等)で使われている。しかし干渉や鏡面反射のため、反射率や色の角度依存性が大きい原理的な特性がある(正反射に鋭い強度ピークをもち、虹色になる)。したがって塗布量によっては容易に「派手な(けばけばしい)」発色となってしまう。

近年、生物の構造色は広く知られてきた(玉虫や真珠、孔雀など)。中でもモルフォ蝶の発色は他と違い、特異である。それは「干渉色ながら干渉に矛盾し、どこから見ても青い(虹色でない)」物理学的ミステリーである(図1)。その理由が実は特異なナノ構造に起因し、「秩序」と「乱雑さ」の矛盾する要素を巧みに利用した自然の妙であることを筆者は2003年、ナノ構造の再現で実証した。

その後、筆者は工学へ視点を変え、モルフォ発色の多様な応用価値を見出した。それは、色素不要なケミカルフリー発色(低環境負荷と高い安全性)や、広視野で単色の光輝性、長期にわたる無退色、省材料、などである。しかし、応用には多くの壁があり、筆者は約10年、壁を順々に除いてきた(量産技術、光特性制御、乱雑効果の予測と設計、等)。

本計画当初、発色体は作製プロセスの制約で厚い基板上(>1mm厚)に平板状でのみ作製可能だった。この点は応用の大きな足かせとなる。化粧品を始め多くの応用にとって(インク、塗料等も同様)、最大の近道は、基板を除く「発色部のみ(～1μm厚)」の「粉体化」の実現である。そこで本



Development of color powder having luster without loud glitter that is based on the mystery of *Morpho* butterfly

Akira Saito

Graduate School of Engineering, OSAKA Univ.

研究の目的は、特異なモルフォ発色体の1) (発色膜のみの) 効率的な分離、2) 粉体化と制御(サイズと、光特性に関する概形)、3) 解析(光学的証明)と設計である。これにより、未だ実現されないモルフォ発色体の、化粧品への応用が初めて可能になる。

2. 実験

モルフォ発色の本質は、ナノの乱雑さを含む切れ切れ多層膜である(図2 (b))。人工発色体はその物理エッセンスを抽出し、乱雑さを設計したナノパターン上への多層膜蒸着で発色を再現した(図2 (d))。当初基板表面のナノパターン作製には半導体プロセスを用いたが、高価で時間がかかるため量産ではナノインプリントリソグラフィ(NIL)を導入し、樹脂によるパターン複製で劇的に(約千倍)効率が向上した(図3)。ただし工程に分厚い基板を要する上、発色多層膜の蒸着の都合で平板上にのみ作製し得る。ここが前項の通り、応用の大きな足かせであった。

そこで粉体化だが、それにはまず発色部(1μm厚)の膜を剥離し(図4)、その後、膜を粉体化するのが最善である。ここで、多層膜下に犠牲層を挟み剥離を易化する、等は技術的に可能だが、追加工程は量産化にそぐわない。量産のNIL工程に合う簡便なプロセスが肝要である。そこでNIL用の特殊アクリル樹脂に注目し、溶液で樹脂部を剥離し、

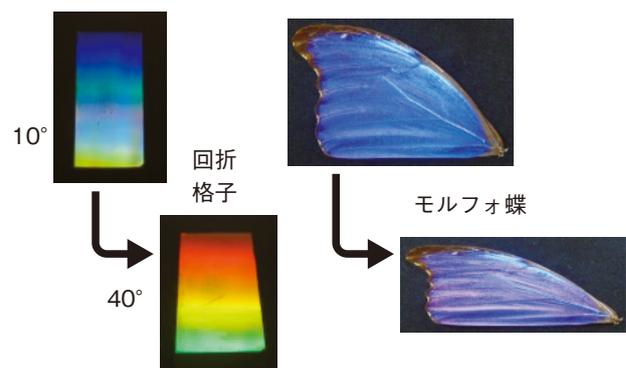


図1 角度依存性の比較

A. Saito, S. Yoshioka, S. Kinoshita:
Proc. SPIE, 5526 (2004) 188. ほか

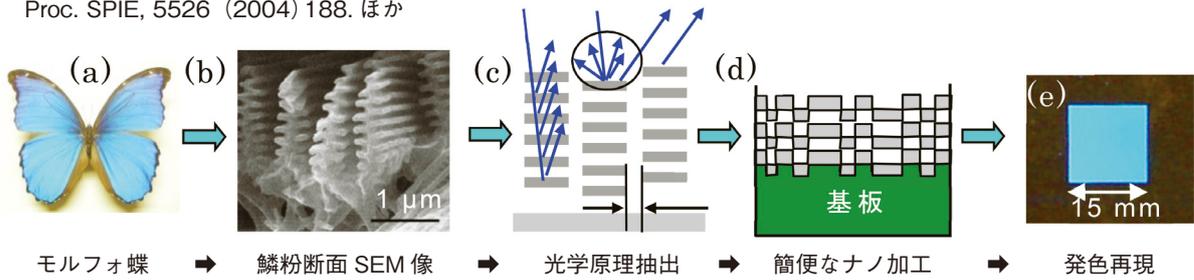


図2 モルフォ発色体の再現プロセス

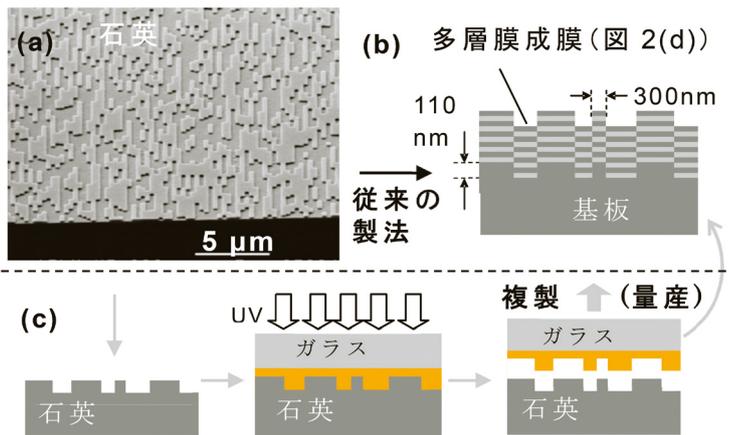


図3 ナノパターン作製プロセスと、(c)量産化プロセス。



図4 発色体フィルム化

- 1) 発色部のみを分離した。この際、使用樹脂の特性から、極めて簡便な剥片剥離法を見出した。さらに中間報告時点では未発見だった新たな効果を見出し、発色部の（剥片でない）連続フィルム剥離も簡便に可能になった。この結果、粉体を照準にした当初計画に対し予想外の手段でフレキシブルフィルム作製も可能になった。
- 2) また量産化を目指し、（主に超音波衝撃による）発色膜の粉体化を行った。ただし化粧品用途と、光特性との対応を考え、「粉体サイズと形状の制御（異方的な概形に反射方向が依存するため）」が必要で、その制御パラメータを半経験的に求めた。
- 3) 最終的に剥離した粉体・フィルムの光特性を確認し、「設計・制御まで含めた光輝粉体技術」への道筋ができ、化粧品を主とする応用に近づいた。特に、粉体のみならず連続フィルムも含めた「基板フリー化」を極めて簡便に実現する技術が開発できた点は重要である。

主な目標サイズは50～100 μmだが（目的により異なる）、微小粒でモルフォ固有の光特性が再現されるか否かは、頻繁に議論されてきた。筆者は最近開発した理論計算によりサイズと光特性の相関を得ており、理論上は、上記サイズまでは光特性は保たれる予想であった。結果はこの予測を支持しており（後述）、したがって作製と計測の間で相互対応を詰めつつ、理論予測を援用し、設計を含むモルフォ発色固有の粉体を実現する方法論が確立できたと言える。

3. 結果

中間報告書に記載した内容の詳細は紙幅の都合である程度省略しつつ、全体のまとまりに留意して以下、記す。

3.1. 粉体化プロセス開発（連続平坦多層膜）

まず、量産型（NIL仕様）で安価な平坦基板上の連続多層膜（ナノパターン無し）を用いて剥離・粉砕の条件出しを行った。パラメータとして①基板を浸漬する溶媒の種類、②その溶媒の温度、③超音波粉砕の時間を振り、粉体化に最適な条件を求めた。

3.1.1. 剥離用溶媒の選定

溶媒は超純水・エタノール・アセトン3種で薄膜剥離の様態を比較した。使用樹脂PAK-01の特性から超純水を、アクリル樹脂の溶解性から代表的な有機溶剤エタノール・アセトン、候補として選択した。

各溶媒（20℃）に樹脂膜厚～10 μmの連続多層膜を基板ごと浸漬し、時間経過を撮影・観察した結果、以下であった。

- ・超純水……浸漬開始から約2時間で基板・樹脂の端部から亀裂が生じ、亀裂が進行したが、24時間後まで剥離せず。なお亀裂の進行速度は場所によるムラがある（原因は恐らく樹脂膜厚の不均一性にある）。
- ・エタノール…24時間浸漬しても、特に変化なし。

・アセトン……24時間浸漬しても、特に変化なし。

超純水での亀裂発生を剥離につながる現象と考え、次の温度最適化では、超純水のみを使用した。

3. 1. 2. 剥離温度

超純水の温度上昇に連れ亀裂の進行速度も増し、 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ で比較的短時間(50分)でガラスから樹脂と多層膜が剥離した。超純水 80°C での時間経過の詳細な観察から、剥離の原理についてヒントが得られた。

上述の通り当初、剥離方法は樹脂-ガラス界面の樹脂溶解を考えた。ところが、諸般の観察(おもに亀裂)と使用樹脂の特性から、結論として剥離原因は樹脂溶解でなく、膨潤とわかった。つまり基板側面から超純水が樹脂に浸透し、樹脂が膨潤する。それでガラス-樹脂界面に界面応力が生じ、樹脂がガラスから剥離する(この過程で樹脂の膨張により亀裂を観測)。剥離後は軽い振動など弱い力で多層膜と樹脂の分離が確認された(膨潤による界面応力で、密着性が低下したため)。

本実験で使用した超純水と樹脂では、温度上昇に伴い膨潤速度も上昇する結果が得られた。また溶解と同様、極性(または溶解度パラメータ)に近い物質の組み合わせは膨潤しやすいことがわかっている。

3. 1. 3. 超音波粉碎と粒径の測定(連続平坦多層膜)

超純水 80°C への浸漬で剥片状の発色体が剥離した状態でガラス基板のみ除き、超音波洗浄器で粉碎を行った。この際、数cmサイズの大きな発色体は、予め数mm程度に砕いて超音波にかけた。超音波洗浄器は一定の出力・周波

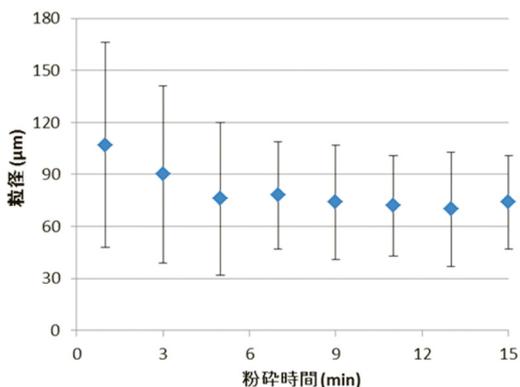


図5 超音波粉碎時間による粒径変化(平均径とばらつき)

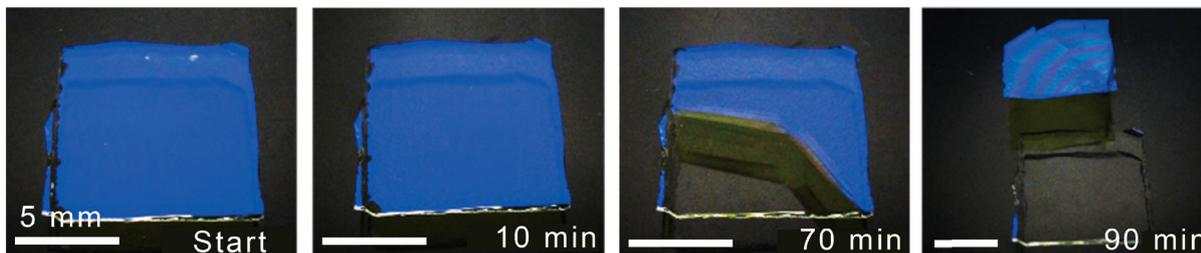


図6 剥片化せず連続フィルムとして剥離したモルフォ発色体

数で(株)エスエヌディ、型名US-2、高周波出力120W、発振周波数:38kHz)、粒径の粉碎時間依存性を調べた。

処理時間で8種の試料を用意し、各試料ごとに粉体100個の粒径を光学顕微鏡で測定した(平均粒径と標準偏差を算出)。なお、粉体形状が非等方なため、粒径は「粉体面積の平方根」と定義した。

粉碎時間に伴う平均粒径と標準偏差の変化を図5に示す(エラーバーが標準偏差に対応)。平均粒径は粉碎開始から5分後、標準偏差は7分後まで減少を続ける。また両値とも、一定時間後ほぼ一定値(平均粒径 $\sim 70\mu\text{m}$ 、標準偏差 $\sim 30\mu\text{m}$)で推移する。粉碎時間が長くなると、粒径 $>120\mu\text{m}$ の粉体は減少、 $40\sim 100\mu\text{m}$ は増加傾向を示す。粉碎時間に伴い、粒径のばらつき(標準偏差)が減少する様子がよくわかる。

この通り、量産型モルフォ発色粉体作製の条件出し用に、より安価・高効率な連続多層膜で粉体化を試みた結果、超音波洗浄器により系統立った粒径制御が可能とわかった。

3. 2. 粉体化プロセス開発(モルフォ蝶型切れ切れ多層膜)

次に、前節で求めた剥離条件(80°C 超純水へ浸漬)でモルフォ発色薄膜の剥片を作り、超音波処理によりモルフォ発色粉体作製を試みた。

3. 2. 1. 剥離

量産型(NIL仕様)の連続平坦多層膜とモルフォ発色膜の間に剥離条件で大きな差異は無いと考え、前節の剥離条件(超純水 80°C に浸漬)で試みた。その結果、3時間程度の浸漬で樹脂および多層膜の剥離に成功した。さらに条件に応じて(樹脂の厚み、加熱時の振動環境、等)、発色体が剥片化することなく、一体の連続フィルムとして剥離する現象が見出された(図6:この場合90分)。

これは予想外で、前節の剥離原理(樹脂膨潤による応力と亀裂)と多層膜(総厚 $\sim 1\mu\text{m}$ の極めて脆い TiO_2 と SiO_2)構成を考えると一見、説明ができない。その後、調査と検討の結果、やはりこの現象も樹脂膨潤が鍵と判った。つまり膨潤応力は膜部(樹脂+多層膜)を曲げて剥離するだけでなく、ナノパターンがあるため、膜部全体を安定に固定化する作用があるのである。ナノパターン形状を考えるとわ

かるが、NILで複製された樹脂凹凸（幅 300 nm、高さ 100 nm）上に多層膜が蒸着される。材質上、膨潤は樹脂のみで生じ、多層膜部は膨潤する樹脂に対して反作用を及ぼす。基板面内方向を考えると、固い多層膜部の反作用は一種のアンカー効果として働き、樹脂と多層膜を強固に保持することになる。勿論、樹脂の応力はこの一体化した発色膜（樹脂+多層膜）を基板から剥離するのにも働き、連続膜が剥離する。この「連続一体剥離」は上記「膨潤アンカー効果」という新たな原理に基づき、発色部をフレキシブルフィルムとして自立剥離する、新手法として応用可能である。本研究ではコスメトロジーの観点で粉体が主眼だが、ディスプレイ等デバイスの観点では、本技術は新たな価値を生み出す可能性がある。

本務である粉体作製（次項）に当たり、樹脂膜厚等の条件次第では連続平坦膜と同様、数mm～数cm径の剥片となるため、以下では剥片化したモルフォ発色体の超音波粉碎を試みた。なお、全てモルフォ発色用のナノパターンを転写した領域（□10mm）を、剥離後に選択して量産型モルフォ発色体として用いた。

3. 2. 2. 超音波粉碎と粒径の測定

得られた知見を元に、切れ切れ多層膜に基づくモルフォ発色粉体を作製した。連続平坦多層膜の場合と比べ、諸々の差異は見られたが、同様の行程で剥離→超音波粉碎の結

果、同条件で前項に比べ若干、大きな粒径の粉体が得られた（図7）。ただし上述のとおり、最終的な粒径は超音波のパワーと処理時間で制御可能である。一般に使用される、薄膜干渉に基づく光輝化粧品品の粒径は50~100 μm である。したがって将来の実用化に鑑みても、すでに近い値の粉体化が実現できた。用途に応じて更に精緻な粒径制御が必要な場合、出力や周波数可変な超音波発生器を用い、さらに厳密な粒径制御、光学特性の測定などを行い、様々な用途に応じたモルフォ発色粉体の作製が可能となる。

3. 3. 粉体の光学特性

3. 1. で述べた連続多層膜粉体と、3. 2. のモルフォ発色粉体の反射特性を図8に示す。青色波長（460 nm）における半値全幅（FWHM）は、連続多層膜粉体 $\sim 5^\circ$ に対し、モルフォ発色粉体は $\sim 40^\circ$ で、「広角で青く見える」モルフォ固有の反射角広がり確認できる。

粉体でない発色体比べてエッジ散乱により緑色反射も強くなっており、スペクトルは若干ブロードになっていると予想される。しかし、50~100 μm のサイズでも、モルフォ蝶固有の「広角で単色」かつ「高反射率」という光学特性が保たれることは判明した、といえる。

4. 考 察

コスメトロジー分野で構造色や反射による光輝効果を用いる多くの発色は現在、冒頭の通り「鋭い正反射と、反射の強い角度依存性、虹色干渉」を原理的に避けられない。一方、ナノの乱雑さに基づくモルフォ発色を再現した粉体が発現されると、「高反射率ながら、滑らかな反射角度分布をもち、広角で単色（かつモルフォ蝶は青が支配的だが、人工物では色調整が可能）」という反射特性が得られる。こうした光特性の実効的な意義は、本課題名の通り、量を塗布しても派手にならず、光輝材特有な正反射のギラつき・けばけばしさが無い「上品な発色」である。しかも合成色素不用なため（発色材は SiO_2 と TiO_2 のみ）、環境負荷が低い上に毒性が無く、人体への安全性も高い。

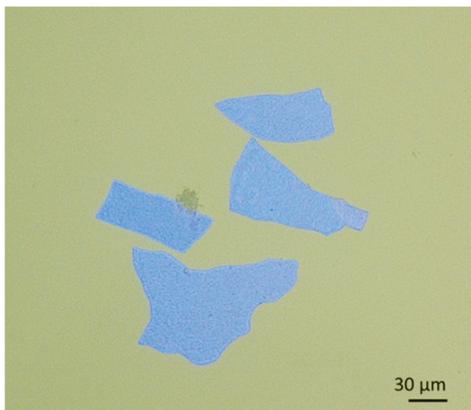


図7 モルフォ蝶型人工発色粉体

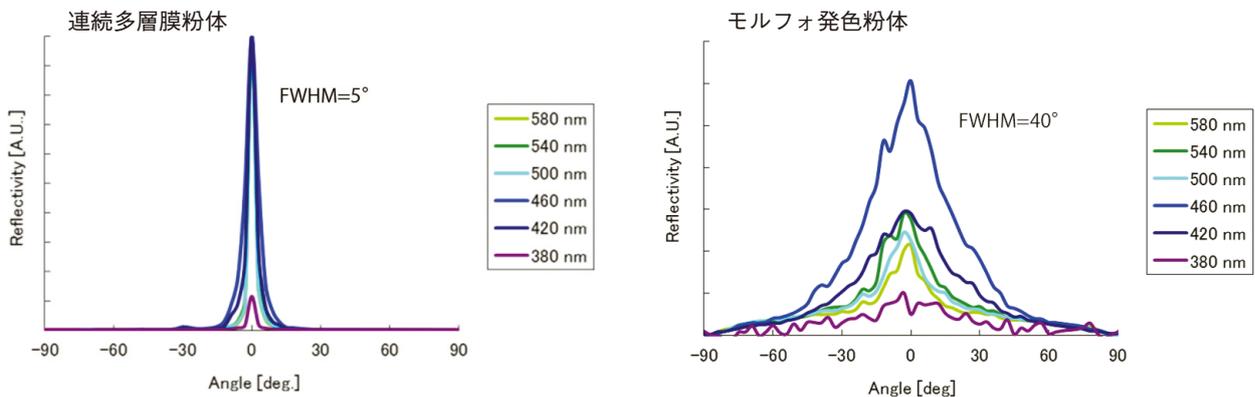


図8 連続多層膜とモルフォ型切れ切れ多層膜、各粉体の光学特性（反射率の角度・波長依存性）

こうした光輝材は従来、量の多寡を問わず「存在すらせず」、コスメトロジー分野でのインパクトには大きな期待が持てる。本粉体の、多数を塗布した集団的色彩効果は世界でまだ誰も見ていない。微小サイズによるモルフォ発色失効の懸念は、筆者のシミュレーション結果から $\sim 50\ \mu\text{m}$ 径ならば問題なく、その効果は図9のように予想されたが、図8からその予想は正しいと判った。安全で新規な色彩効果をもつ本光輝材は、およそ粉体をベースにした多くのコスメトロジー関連品への波及効果が期待できる。

また従来のコスメティック粉体と比べた上記の考察に加え、さらに幅広いモルフォ発色体利用から見た本結果の意義を考えることも価値があろう。発色体の実態は、NILによる複製の如何によらず「多層膜」である(図3(b))：発色を担う多層膜の総膜厚は、色にもよるが $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。多層膜形成法は当座、光学薄膜の厚み精度の要求が高いため真空蒸着を要する。従って、現状では厚い平坦基板にしか発色できない。これでは装飾を始め、用途を厳しく制限してしまう。

しかし上述したモルフォ発色粉体の完成で、発色の付与範囲は「平板だけ」という形状(と蒸着槽サイズ)の制約から解放され、飛躍的に広がった。しかもモルフォ発色体の単なる破碎(それでは体積比で圧倒的な基板が邪魔)でなく、多層膜の「簡便な薄膜化(剥離)プロセス」「均一な粉体作製」「粉体の光特性」が保証できた。

加えて、剥離プロセスの過程で新たに発見した膨潤アン

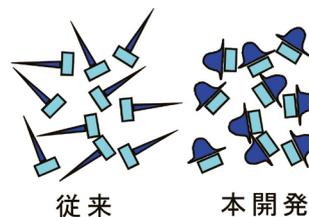


図9 粉の光特性

カー効果は、フレキシブル発色フィルムの簡便な(湯浸だけ)作製を可能にする。恐らくこの意義は大きく、反射型デバイスや量産発色体の運搬(ロール状)に威力を発揮するであろう。

真の実用に残る唯一の壁は、コストである。NILやレーザー、電鍍で5-6桁の能率・コスト改善に成功したが、実用ベースではまだ2桁程改善を要するだろう。しかし粉体工程のさらなる効率化、制御の高精度化(光特性と粉体サイズ)等、残りは研究よりも開発に委ねられる部分である。基本技術の点では目途が立ち、本課題の予想と計画に沿った進捗は実現できた、と言える。

謝 辞

本研究を行うに当たり、大阪大学大学院工学研究科・精密科学・応用物理学専攻・桑原研究室の各位、特に石橋幸成氏の協力があったこと、また、コスメトロジー研究振興財団よりご支援いただいたことを深く感謝申し上げます。