

# 人工オパールを利用した 周期構造の形成による表面特性の付与

小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

## 1. はじめに

虹色に輝く宝石として知られるオパールは、可視光の波長と同程度の数百ナノメートルオーダーの物理的な周期構造を有しており、その周期の距離に応じた波長の可視光を強く反射することにより、その特徴的な色彩を発現する。オパールの微構造とそれに由来する色彩は、数百ナノメートルの球状粒子を作製し最密充填することで人工的に模倣でき、「人工オパール」として光学分野で応用が進められている。1998年には、人工オパールをテンプレートとして作製される多孔体（インバースオパール）が発表され、ますます技術が発展してきている。インバースオパールは、人工オパールと他材料から構成される複合体のうち人工オパールのみを選択的に除去することで作製され、微細な孔が三次元で連なる周期構造を有する。粒径を制御しやすいポリマー製の人工オパールが用いられることが多く、除去の工程で高温焼成または溶媒抽出を要するため、有害な排ガスや廃液が発生する点に課題が残されている。

これまで人工オパールやインバースオパールは、前記の周期構造を活かし光制御等の光学分野での応用が図られてきたが、本研究では、酸化ケイ素の親水性と耐熱性に着眼し、酸化ケイ素製人工オパールの新しい応用技術としてプラスチック基材への親水・疎水表面の形成を試みた<sup>2)</sup>。疎水表面の形成にあたっては、廃液や排ガスを排出しないシンプルなプロセスにより、二次元周期の微細な穴をプラスチック表面に形成した。当所単独で特許を出願しており<sup>3)</sup>、企業への技術移転を目的として、本報にて研究成果を紹介する。

## 2. 実験及び結果

人工オパールは、古くから知られる Stöber 法<sup>4)</sup>と呼ばれる液相合成法により作製した。ガラス瓶にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)とエタノール水溶液を混ぜ、アンモニア水を添加して TEOS の加水分解・脱水縮合反応を促進させ、粒子を析出させた<sup>2-3)</sup>。図 1(a)に示すように、反応初期は紫～青色の波長の短い光を散乱する微粒子が視認され、室温で1時間程度攪拌し続けると白濁した。蓋を開けた状態で分散液を数日間静置すると、液が蒸発しバルク体の人工オパールが得られた。ガラス瓶の内面積に応じて任意の大きさの人工オパールを作製することが可能であったが、本研究では、目的とする試作に大面積を必要としないことと取扱い性の理由から図 1(b)のようにランダムな形状に割った状態で使用した。同図から分かるように、観察する角度によって青、緑、赤等の異なる色が確認された。なお、遠心分離機を用いて、固液分離の工程を大幅に短縮することも可能であった。

図 2 に示すように、作製した人工オパールをホットプレートで 190°C に加熱したプラスチック基材(ポリスチレンまたはポリプロピレン)に手で接触させ、空冷後に人工オパールを部分的に剥離した。ポリスチレンを基材として用いて得られた試料表面の微構造を、走査電子顕微鏡(JEOL JSM-6510, 10kV)で観察した結果を図 3 に示す。人工オパールを担持した表面では、直径約 250 nm に大きさの揃った球状粒子が観察された。一方、人工オパールを剥離した表面では、直径約 200 nm に大きさの揃った周期的に配列する穴が観察された。

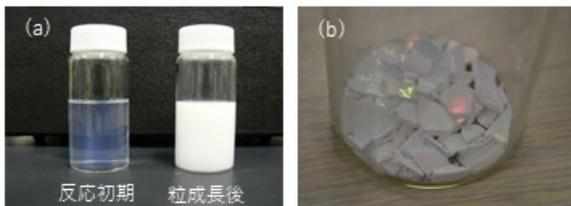


図 1. (a) 酸化ケイ素粒子分散液と (b) バルク体の外観

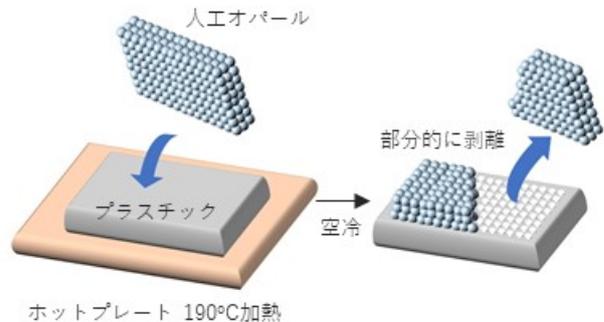


図 2. 本研究で提案する親水・疎水表面形成プロセス

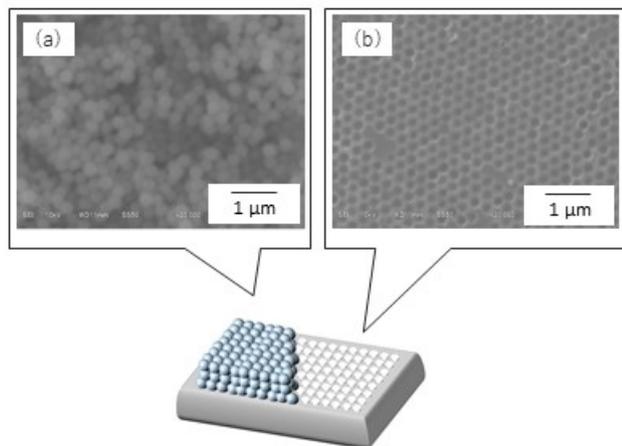


図 3. 走査電子顕微鏡による観察像；(a)人工オパールを担持した表面、(b)人工オパールを剥離した表面

接触角計(協和界面科学 DropMaster 300)を用いて室温で水接触角を測定した結果、人工オパールを剥離した表面では  $104^\circ$  であり、ポリスチレン基材の水接触角  $90^\circ$  と比べて高い値を示した。一方、人工オパールを担持した表面では吸水され測定不能であった。

### 3. 考察

作製した人工オパールは、観察角度によって異なる色が観られたことから、宝石と同様に物理的な周期構造に由来して発色したと考えられる。電子顕微鏡像(図 3)は最表面の観察像であるため球状粒子の規則的配列を確認しにくい。粒子サイズが高度に揃っていることは確認できた。パチンコ玉を敷きつめると自然と最密充填する現象と同様に、分散液の静置の工程においてサイズの揃った粒子が最密充填のように規則的に配列して周期構造を形成したため、発色したと思われる。

人工オパールを剥離した表面で水接触角が増大した結果は、Cassie-Baxter モデル<sup>5)</sup>として知られるメカニズムのように、穴の形成により水が空気と接触したことに由来すると考えられる。これは、部分的に超撥水表面が形成されたと言い換えることもできる。一方、人工オパール担持表面で水が粒子表面に濡れ内部まで浸透した結果は、人工オパールを構成する酸化ケイ素粒子の親水性と多孔性に由来すると思われる。酸化ケイ素粒子の多孔性を評価するために  $N_2$ -BET 法による比表面積を測定したところ、人工オパールの測定値( $31 \text{ m}^2/\text{g}$ )が、粒径と密度から算出される計算値( $11 \text{ m}^2/\text{g}$ )と比較して約 3 倍であった。このような多孔質な酸化ケイ素からなる人工オパールを作製し用いたことが、親水的な特徴を強調する結果につながったと思われる。

### 4. 今後の展開

本研究では、人工オパールの新たな応用技術として、これをプラスチック表面に担持することにより親水表面を、剥離して微細な穴を形成することにより疎水表面を形成できることを示した。ポリプロピレンを基材とした場合には柔軟に曲げられる試料が得られたことから、親水・疎水表面の特徴とあわせて、フレキシブルな印刷版としての利用を期待している。また、通常の機械加工では 1 ミクロン以下の超微細加工が困難であること、レーザーや電子線による描画では生産性が低く高コストであることを鑑みると、本研究で提案した手法は安価な超微細加工技術としての応用も期待できる。ご興味をお持ちの方は、機械・材料技術部までご連絡いただきたい。

#### 【参考文献】

1. B.T. Holland et al., *Science*, **281**, 538-540 (1998).
2. Y. Ono, *Chem. Lett.*, **48**, 541-543 (2019).
3. 特願 2018-150838
4. W. Stöber et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
5. A.B.D. Cassie and S. Baxter, *Trans Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).

【外部発表】論文等発表 1 件