

モルフォ蝶に学ぶ特異な構造発色体の開発

誌名	農業機械學會誌
ISSN	02852543
著者	齋藤, 彰
巻/号	75巻1号
掲載ページ	p. 11-15
発行年月	2013年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



特集

モルフォ蝶に学ぶ特異な構造発色体の開発

Development of the Specific Structural Color Materials by Learning from the *Morpho* Butterfly
Akira SAITO

キーワード：構造色，生物模倣，モルフォ蝶，光学特性，干渉，乱雑さ，ナノ構造
Key words : structural color, biomimetics, *Morpho* butterfly, optical properties, interference, randomness, nanostructure

1. はじめに

我々の周囲は色に満ちている。そして多くの生物は動植物を問わず、色と何らかの形で関わって生きている。その「色」の源を振り返ると、ほとんどが電子遷移（物質内部の電子準位において、異なるエネルギー間での電子移動）、つまり吸収（色素）または発光（LED等）に分類される。一方、本稿で述べる構造色はそれらと起源が異なり、電子遷移を伴わない。そして名前のおり微細構造のみで発色する。色素でも発光でもない色、という不思議な気がするが、分かり易い特徴として「透明な材質でも発色する」ことが挙げられる。たとえばシャボン玉（薄膜干渉）やDVDの裏面（回折格子）が一例である。その源は光の干渉・散乱・回折であり、輝きを伴う独特の色彩をもつ。中でも生物由来の構造色は「生体が鉱物・宝石のような輝きをもつ」特異性でよく知られるが、決して特別な現象ではなくむしろ、広く自然界に見られる。身近な例では玉虫の鞘翅や孔雀の羽などが典型であるが、一部の鮮やかな花など、植物にも存在する。

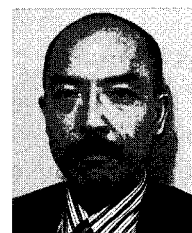
実は、構造色の魅力は工学的価値にある。まず経年の化学変化に影響される色素と違い、原理的に「色あせ」ない（構造がある限り半永久的）。また根本的に色素と異なり、目立つ光輝色を発する。そして色素不用ゆえに低環境負荷かつ省材料であり、さらに、外部光を高効率で利用するため、生物由来とあわせてグリーンテクノロジーの側面を持つ。本稿ではこうした前提に立ち、「モルフォ蝶の巧妙な構造色」を基にした新規な発色体の開発について、筆者らが行っている種々のアプローチの現状を紹介する。その流れはまさに本稿で特集される「自然界の生物に学ぶ」方向性と、現代ナノテクノロジーとの融合の一例と言える。

齋藤 彰

(さいとう あきら)

1966年2月生

1994年東大大学院修了，欧州放射光施設，文科省高工研，大阪大学助手を経て，現在，大阪大学工学研究科准教授，（兼務）理研 / SPring-8 客員研究員



2. モルフォ蝶型発色

モルフォ蝶（図1(a)）は青く輝く金属光沢がよく知られ、玉虫と並ぶ構造色の代表とされることが多い。しかし、その発色機構は構造色の中でも異色である。むしろ異端とさえいえる発色の最大の特徴は、「干渉色ながら色の角度依存性がほぼ無い（どこから見ても青い）」点にある。筆者らはこの物理学的に矛盾する奇妙な発色から原理のみを抽出し、人工的に（蝶と異なる構造で）発色を再現することで原理を実証した。その後、さらにこの発色の産業利用に向けた努力を続けている。以下に発色原理を簡単に述べる。

モルフォ蝶の鱗粉（図1(b)）はほぼ透明な蛋白質（クチクラ蛋白）から成り、青い色素を含まない。ところが高反射率（>60%）で青を発するので、発色源の構造は光干渉を生じる何らかの微細な周期構造と予想される。事実、電子顕微鏡像を見ると一種の回折格子（図1(c)：上面図）か、多層膜（図1(d)：図1(c)中の横線に沿った断面図）を思わせる。しかし、ここに「干渉と矛盾し、虹色でなくどこから見ても青い」ミステリーがある。結論から言えば、謎の鍵は特異なナノ構造で、「秩序」と「乱雑さ」の相反する要素を巧みに合わせた自然の妙という

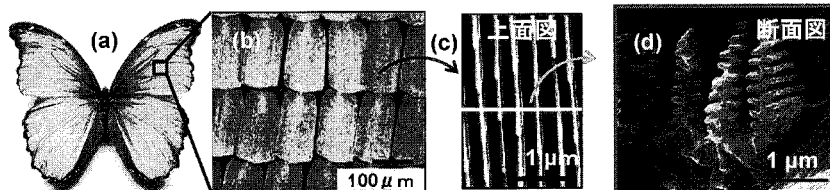


図1 モルフォ蝶 (a) の鱗粉 (b) と微細構造のSEM像 (c)(d)。

Fig. 1 *Morpho* butterfly (a) and its scales (b). SEM images of a scale in top view (c) and cross sectional view (d).

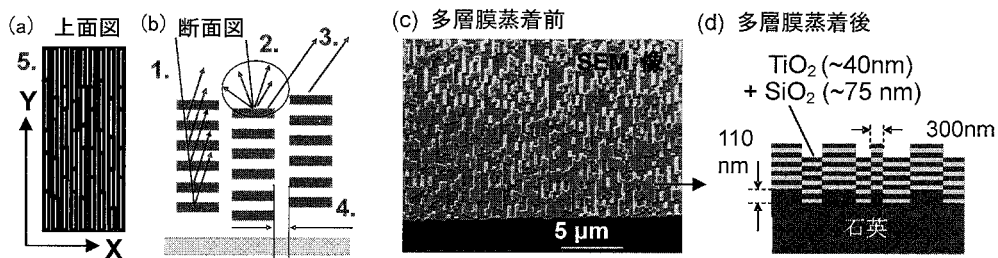


図 2 モルフォ蝶鱗粉の構造モデル (a) (b), 人工再現基板のナノパターン (c) と切れ切れ多層膜 (d)
 Fig. 2 Structural model of the *Morpho* butterfly's scale (a)(b). Nanopattern (SEM image) in the artificial *Morpho* color plate (c) and schematic image of the fabricated discrete multilayer (d).

べきものである。

原理は図 2 (a)(b) のように整理される (Kinoshita et al., 2002 ; Saito et al., 2004) (図中の番号は下記文中の項目と対応する)。

1. まず青の波長は多層膜 (各層の屈折率・厚み) で決まる。定量的にも波長を説明できる。
2. 広角で青いのは各棚幅 (~300nm) が小さいため (光波長は~450nm), 回折広がりによる。
3. ただし多層膜が分断され (棚構造) かつ, 乱雑に並ぶ点が鍵である (これが斜入射の光学経路を禁じ, 多層膜の虹色干渉を防ぐ)。また, 乱雑さは図中の高さ方向と, 面内にもあり (図 1 (c) : 線が揺らぎ, かつ 1 本の線中で切れ目がある) 回折格子の虹色効果を防ぐ。
4. 高反射率の要因は干渉だけでなく, 棚の高密度 (棚の間隔が光波長より狭い) にもよる。
5. 乱雑さが「適度」であり, 1 次元異方性がある (図 1 (c) : 線状)。このため, すりガラスのような過剰な乱雑さ (2 次元ドット状) で生じる「光が全方位に散り弱まる」効果を防ぐ。

結局この 5 要素「多層膜, 棚の幅, 乱雑さ, 棚間隔, 1 次元異方性」が, 全て役割を担って特異な発色を作るという話である。しかし一方, 原理の実証には構造を作製し, 光スペクトルや角度分布を再現する必要がある。ところが図 1 (c), (d) の構造を一定面積で再現するのはほぼ不可能である。

そこで筆者らは上の 5 原理をすべて満たす人工基板の現実的な製法を考案し, 実際に作製の上, 光学測定で原理を裏づけた (Saito et al., 2004)。作製では, まず上の条件 2~5 を満たす凹凸ナノパターン加工を石英基板に行う (図 2 (c) SEM 像)。製法は半導体技術で汎用的な電子線描画とドライエッチングを用い, 上述の鱗粉ナノ構造を元にした棚の幅・間隔, 乱雑さ, 異方性を考慮した設計である。最後に条件 1 を満たすように, 青を反射の主波長に設計した多層膜 (SiO_2 と TiO_2 で構成) を基板に成膜する。

以上は原理のエッセンスを抽出しており, ナノサイズの棚構造を逐一, 作製するよりもはるかに簡便に一定面

積を作れる。そして作製した基板の光学特性は, 反射率の角度分布測定から, モルフォ蝶の固有な光特性を再現することがわかっている (広角で青が主波長, 高反射率, 1 次元異方性, 干渉色ながら鋭角の干渉縞がない滑らかな角度分布) (Saito et al., 2004)。光測定では標準白色光を入射し, 光ファイバの角度走査と分光器を組み合わせ, 反射の「波長分布」と「空間分布」を評価している。また 100 nm レベルの構造が特性に大きく影響することも確かめている。

特に高反射率と, 広視野角で単色 (垂直から約 $\pm 40^\circ$) という矛盾する条件が, 乱雑さを含む特殊な「擬 1 次元ナノ構造」により両立する点は重要である。誤解が広く見られるので強調に値するが, 例えばメディアで散見される「見る角度で色が変わるモルフォ発色」等の表現は, (普通の) 構造色であって「モルフォ」ではない。どこから見ても青いモルフォ蝶の光学構造は「制御された乱雑さ」というべき自然界の巧の技といえる。

3. 応用に向けて

基本的な光学特性が再現されると, モルフォ発色は冒頭の長所 (長寿命, 輝き, 環境対応) に加え, さらに応用の利点が多々あるとわかってきた。それは「単色で高反射率・広視野角」という特殊性である (ディスプレイや印刷に有用)。加えて安全・汎用的な 2 材料だけで全色相を網羅でき, 色素フリーかつ, 蝶の鱗粉同様, 軽く薄くコンパクトである。こうした特性は, 多様な潜在的利用価値を含んでいる (図 3)。

ところが, 広がる夢に反して現実はその簡単ではない。「基本特性の再現」の先は, 少し考えても量産化とコスト, 光特性制御 (色相・視野角), 粉体化 (その光特性) など, 課題が山積みである。このため, 筆者らは実用化へ努力を続けている (図 4)。以下, これらについて紙幅と相談しつつ, 簡単に紹介する (項目番号は図 4 中の番号に対応する)。

1. 量産技術 (複製) (Saito et al., 2006) : 最大の問題は作製プロセス, 特に多層膜形成前の基板ナノパターンニングである (図 2 (c) : コスト・時間が非現実的。電子線描画とドライエッチングで 100mm 角に対し数 1000 万円・数 100 時間オーダー)。そこでナノインプリント法

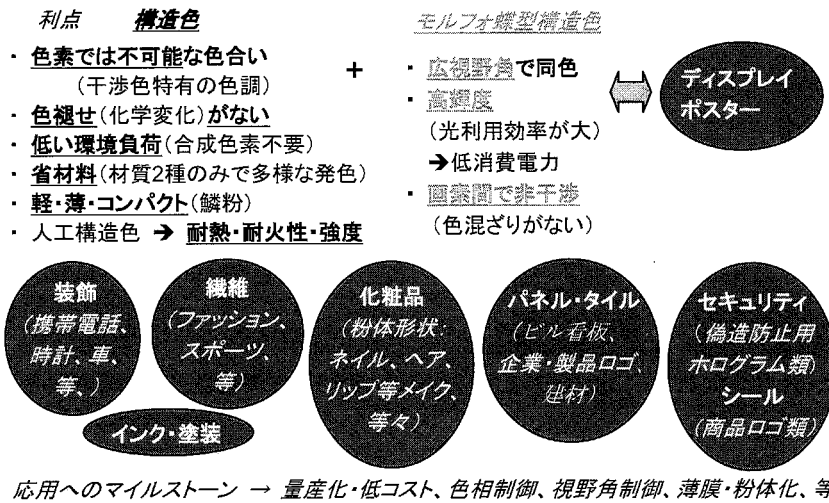


図 3 構造色とモルフォ発色の特長、(楕円内) 潜在的用途
 Fig. 3 Advantages of the structural color and the *Morpho* color. (in oval frame)
 Potential applications of the artificial *Morpho* color.

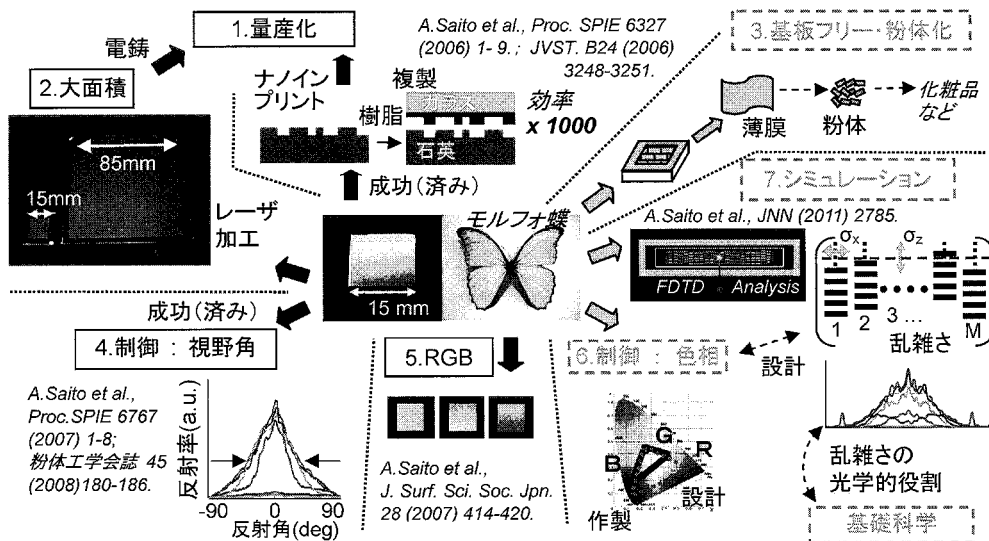


図 4 モルフォ発色体 (中央) の応用に向けた展開 (点線・灰色は現在進行中)
 Fig. 4 Artificial *Morpho* color (center) and various milestones for applications (dotted lines and gray color parts are under progress).

(樹脂を主に用いたナノサイズの複製法)により、図5(a)の基板パターンを鋳型として樹脂に転写し(図5(c)),そこに多層膜を成膜することで(図5(b))作製効率を劇的に改善できると考えた。この際、昇温〜冷却を経る樹脂の硬化時間、冷却時の収縮など、問題が多々ある。さらに熱硬化型ナノインプリントでは、印加圧による基板破損、不均一性などに加え、多層膜蒸着時の熱輻射(~150°C)による樹脂パターン歪みも深刻である。検討の結果、特殊な光硬化性樹脂による光(UV)インプリント法を採用した。その結果、短時間で高耐熱のパターン複製ができ、多層膜形成後もナノパターンの保存が確認できた。ポイントは、まず成膜前の転写精度(面内、深

さとも<10nm)が十分で、かつ成膜時も輻射熱に耐えてパターンが保存されること、である。最終的に断面SEMで直接、切れ切れ棚構造と、界面(多層膜と樹脂の間)でパターン潰れがないことを確認している。こうしてできた量産型基板は従来の人工基板同様に青く輝き、光学測定でも全く同様であると確認された。実現した工程で得られた効率向上は1000倍以上と見積られる。

2. 量産技術(大面積):このようにナノインプリントは極めて有効であるが、研究の進展に伴い実用検討段階になると、(複製で効率1000倍でも)最初の鋳型作製のコスト・時間が大きな足かせとなることがわかった。しかし大面積パターンの作製は従来法(半導体プロセス)

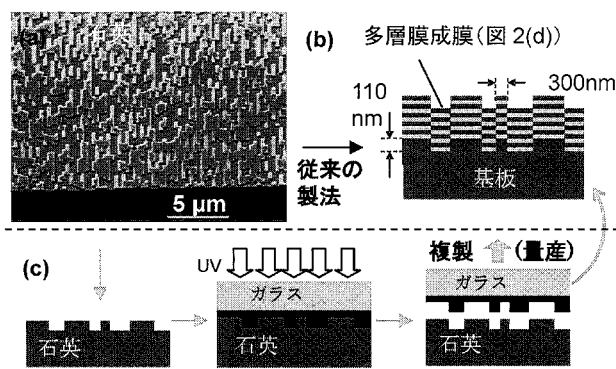


図 5 ナノパターン作製工程と (c) 量産プロセス

Fig. 5 Fabrication process of the nanopattern (c) and mass-productive process.

では不可能で、さらに次段のパターン複製時も、樹脂によるナノインプリントだと「基板強度」「大面積の均質性」等の難点がある。しかも本加工には「擬 1 次元の」「乱雑さ」導入という、通常は考察の範疇外の特殊要素が入る。つまり「秩序」「乱雑さ」をあわせ持つ「ナノパターン」を「広範囲・安価で」作る必要がある。そこで「高速・大面積化」を目指した種々の試みの結果、レーザ加工にゆきあつた。結論として現在、この方法は高速・大面積の鋳型作製に有効と分かっている（効率向上はここでも約 1000 倍）。

詳細は紙幅の都合で省略するが、加工原理の要諦は、光干渉（入射レーザ光と試料表面での散乱光との干渉）を起源とする自己組織化である。つまり干渉の結果、縞状（偏光由来）にレーザ溶融の加工跡が生じる。この縞状加工痕がさらに次の散乱・干渉を誘発し、次々と試料表面に自己組織的な加工痕（揺らぎを含む縞状）が形成される。縞のパラメータはある範囲で調整可能で、モルフォ発色を満たす「擬 1 次元」「乱雑」なナノパターンが短時間・大面積で形成できる（加えて、付加的な乱雑さ制御や光吸収材などの処理があるが、細部は略す）。さらにこの大面積鋳型に対し、電鋳を用いた大面積（ $\sim 1 \text{ m}^2$ ）ナノパターン複製も可能とわかり、金属基板上的強度・耐熱性・耐候性に優れるモルフォ発色基板の量産化へと道が拓けつつある。

3. 基板フリー・粉体化：本発色体の有力な用途には化粧品やペイントがある（図 3）。そこでは形態上、粉体を用いることになる。ところで発色体の実体は、複製の如何によらず、厚い基板の上に積層された「多層膜」である。膜厚は色にもよるがほぼ数 μm で、膜以外の基板部分は樹脂・石英を問わず、粉体化しても邪魔である。しかも基板は体積比で圧倒的な比率を占める。よって、まず発色部を基板から選択的に剥がし、発色膜化の後、それを粉体化するのが理にかなっている。発色体の粉体化は多くの用途で不可避な一方、逆に粉体化により本発色体の応用範囲は「板」だけから「液体」となり、色付け

対象の制約（サイズ・形）から解放され、飛躍的に広がる。ただし最初の問題として「薄膜化の方法」、その後で「粉体の均一性」、さらに「粉体の光特性」など、様々な問題がある。後者の粉体化（サイズ減）による光特性の損失は、現状の理論予測では「問題ない」という結論だが、机上の話である。現在、こうした加工および光特性について、開発・研究を続けている。

4. 視野角の制御 (Saito et al., 2007)：反射型発色材の用途を考えると、光学特性にも克服すべき点が残る。重要なのはその定量的な制御性である。反射率の特性は、大別して空間特性（角度分布）と色特性（波長分布）に分けられる。前者の空間特性では「視野角広さ」と「反射率」はトレードオフの関係にあり、目的に応じて設定が異なる。その際、制御パラメータを把握する必要があるが、筆者らはすでに、ナノ構造の制御で定量的に予測・設計可能であることを示した。要するに基板ナノパターンが主変数であり、パターン幅とアスペクト比の調整で、回折広がり角を制御できるという訳である。ただしパターンに加えて多層膜の形成法にも注意が必要で（側壁蒸着による膜の平坦化を防ぐ必要がある）、両者の効果を考慮・設計し、かつパラメータの異なる複数の基板に成膜して傾向を求めた。その結果、パターン幅と深さの両者をナノ制御することで角度広がりを制御できること、ただしアスペクト比により側壁蒸着の程度が異なるため、半経験的な最適化が必要であること、がわかっている。

5~7. 色相制御～乱雑さの光科学～設計 (Saito et al., 2009; Saito et al., 2011)：制御のうち残る色相制御は、換言すればスペクトル制御であり、望むスペクトル形状の正確な再現に始まり、自由な色設計の実現が目標である。これは基本的に多層膜設計（層数、屈折率と各層の膜厚）で決まる。最初の目標は三原色の実現であるが、原理に基づき実際に作れること、またナノインプリントで量産も可能なこと、を確認している（自然界には赤・緑のモルフォ蝶は存在しないので世の中に存在しない構造色である）。

ところが三原色も含め、色座標上の正確な「色相制御」となると慎重な考察を要する。実際に作ると、色度図上で設計値とずれることが多いのである。この問題は「乱雑さの制御」という、一見矛盾した制御を必然的に工程に含む困難に関係する。つまり色相の正確な制御には（ディスプレイ類では必須）、乱雑さの方向や程度を含む設計・作り込みが必要となる。そこでまず「乱雑さ」の厳密な物理的定義と、光特性との関連づけを要した。それにはシミュレーションによる設計が要るが、乱雑な非解析的構造の光学効果を計算することは最近まで困難であった（マクスウェル方程式が解けない。ゆえに数年前まで制御はまだ半経験のプロセス主体だった）。しかし近年、FDTD (Finite-Difference Time-Domain) 解析等による数値計算法が急速に発展し、光学の諸分野で活躍

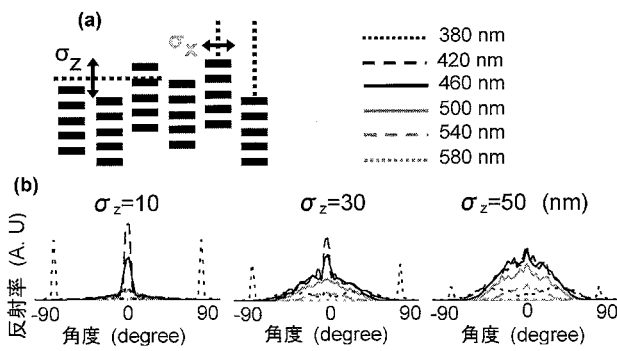


図 6 (a) 鱗粉構造の乱雑さ概念と (b) 乱雑さによる反射率角度分布の変化

Fig. 6 Schematic image of the idea of randomness in the *Morpho* butterfly's scale (a) and the simulated dependence of the reflective angular profile on the vertical randomness (b).

している。

そこで筆者ら自身、モルフォ蝶の鱗粉構造で、異なる種類の乱雑さがもつ各々の光学的役割を FDTD 解析で調べたところ、重要な知見が得られた (Saito et al., 2011)。あくまで一例であるが、棚構造の配列 (図 1 (d)) の乱雑さを図 6 (a) のように縦横で独立に定義し、それぞれ平均座標からの標準偏差で与えた場合、横の乱雑さ (図 6 (a) σ_x) は主に回折格子の虹色干渉を防止し、縦の乱雑さ (同 σ_z) は角度広がりを作る効果がある、と鮮明かつ定量的に示せた (図 6 (b))。このほか棚の数、入射光の干渉性なども各々独自の重要な役割を持つとわかったのは、基礎科学として興味深い。さらにこうして得られた結果を設計に援用し、先述した大面積・高速作製のパラメータ改善にも成功した。これはまさに「乱雑さの設計・制御」という新たな概念で今後の有力な指針を示したといえる。今後、計算を用いて設計・作製・測定の間でフィードバックしつつ連携し、効率的な作製を行ってゆくことが期待できる。

4. おわりに

モルフォ蝶の構造色は、高反射率の干渉色ながら広角でほぼ単色な、物理的に「謎の色」である。その鍵は「秩序」と「乱雑さ」の精緻な組合せにあった。筆者らは原理実証のため光学的原理を抽出して「人工モルフォ発色体」を再現した (半導体プロセスで石英基板に特殊ナノパターンを作製後、多層膜の形成により再現)。その後、幅広い応用価値が見出されたが (色素フリー・省材料・無退色・高効率・広角で単色)、同時に様々な壁もあった。まず量産化のため、ナノインプリント法によるパターン転写で作製効率を 1000 倍にした。次に鋳型自体の大面積・高速作製のため、レーザー加工を用いたナノパターン形成により、鋳型の作製効率も約 1000 倍にした。さら

に光特性制御では、視野角制御 (ナノパターン調整による)、次に色相制御 (多層膜の調整による)、も目途が立ちつつある。その際、「乱雑さを含む」「擬 1 次元の異方的」「ナノ制御」という異質な要求を実現し、乱雑さをも予測・設計することに成功した。こうしてモルフォ発色体の現実的な生産への道を拓きつつ、広範な応用に向けて基板フリー・粉体化プロセスを開発している。この発色はいわゆる自家発光 (LED 等) と異なり、日中や照明下では電気エネルギーを用いない上、色素フリーなため環境負荷が軽い点を強調したい。最後に、構造色研究の歴史が実は古く、物理学では Newton (Newton, 1730)、Hooke (Hooke, 1665) の両巨人により光学の黎明期すでに端を発しており、一方、生物学の目でも興味深く (個体間の認知構造、性選択など) (Saito, 2002)、純科学的な観点でも興味が尽きない点を強調・補足したい。

本研究は JST (産学共同シーズイノベーション化事業・顕在化ステージ)、科研費補助金 (課題番号 18360039, 21360033) の援助を受けた。また大阪大学 (工) 桑原裕司研究室の諸氏、特に宮村友輔、石川陽子、村瀬淳一、米澤賢、渋谷拓人、各氏に協力を頂いた。またナノインプリントで大阪府立大・平井義彦教授、FDTD 解析で Swinburne 工科大 (豪)・Saulius Juodkazis 教授、静岡大学・Vyngantas Mizeikis 准教授、ほかに日機装 (株) 渡辺弘之氏、にお世話になった。ここに感謝の意を表する。

References

- Hooke, R. 1665. *Micrographia*, Martyn and Allestry, London.
- Kinoshita, S, Yoshioka, S, Kawagoe, K, 2002. Mechanisms of structural colour in the *Morpho* butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale, *Proceedings of the Royal Society B*, 269, 1417-1421.
- Newton, I, 1730. *Opticks*, 4th ed., Dover, Reprinted in New York.
- Saito, A, 2002. *Mimicry in Butterflies: Microscopic Structure*, *Forma* 17, 133-139.
- Saito, A, Yoshioka, S, Kinoshita, S, 2004. Reproduction of the *Morpho* butterfly's blue: arbitration of contradicting factors, *Proceedings of SPIE*, 5526, 188-194.
- Saito, A, Miyamura, Y, Nakajima, M, Ishikawa, Y, Sogo, K, Hirai, Y, 2006. Reproduction of the *Morpho* Blue by Nano Casting Lithography, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24, 3248-3251.
- Saito, A, Ishikawa, Y, Miyamura, Y, Akai-Kasaya, M, Kuwahara, Y, 2007. *Proceedings of SPIE* 6767-6, 1-8.
- Saito, A, Miyamura, Y, Ishikawa, Y, Murase, J, Akai-Kasaya, M, Kuwahara, Y, 2009. Reproduction, mass production, and control of the *Morpho* butterfly's blue, *Proceedings of SPIE*, 7205, article No. 720506 (9pages).
- Saito, A, Yonezawa, M, Murase, J, Juodkazis, S, Mizeikis, V, Akai-Kasaya, M, Kuwahara, Y, 2011. Numerical analysis on the optical role of nano-randomness on the *Morpho* butterfly's scale, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 2785-2792.