



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Construction of Photonic-Plasmonic Coupling Color Material Combining Structural Colors by Colloidal Particles and Localized Surface Plasmon Resonances by Metal Nitride Nanoparticles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 野口, 真司                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Dissertation Number | 甲第16383号                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Issue Date          | 2025-03-25                                                                                                                                                                                                                                               |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/95457">https://hdl.handle.net/2115/95457</a>                                                                                                                                                                        |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                                                                                                                  |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                                                                                                          |
| File Information    | NOGUCHI_Shinji_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                                                                                                                                     |



## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称    博士（工学）    氏名    野口   真司

### 学 位 論 文 題 名

Construction of Photonic-Plasmonic Coupling Color Material Combining Structural Colors  
by Colloidal Particles and Localized Surface Plasmon Resonances by Metal Nitride Nanoparticles

（コロイド粒子の構造色と金属窒化物ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を組み合わせた  
フォトニックープラズモニックカップリング発色体の構築）

近年着色材料において、褪色耐性の高さや毒性の低さから構造色材料が注目されている。構造色材料は光の波長程度の周期構造によって特定波長のみを反射する物理現象を利用した材料であるが、反射波長は角度に依存するため、特定の色合いを角度依存性なく表現するのが困難であった。光の波長程度大きさのコロイド粒子からなる粒子系構造色材料は、コロイド結晶の結晶性を低下させた準アモルファス構造にすることで角度依存性を低下させることができるが、非干渉性散乱によりコントラストが低下する。そこで本研究は、粒子系の周期構造中に金属窒化物（Metal nitride: MN）ナノ粒子を導入し、粒子の周期構造に由来する構造色に金属窒化物ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を組み合わせ、プラズモン吸収によって特定波長領域を選択的に吸収することで反射特性が制御可能な構造色材料の作製を目的とした。本論文では、周期構造によるフォトニック効果と金属窒化物ナノ粒子によるプラズモン吸収の両方を発現する現象をフォトニックープラズモニックカップリングと定義した。構造色材料の構造体として  $\text{SiO}_2$  を採用し、特定波長吸領域収成分としてプラズモン吸収を示す  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$  ナノ粒子を用いた。粒径数十 nm の金属窒化物ナノ粒子をコアとし  $\text{SiO}_2$  をシェルとした MN- $\text{SiO}_2$  コア-シェル粒子、および、単分散  $\text{SiO}_2$  粒子をコアとしその周囲に大きさ数十 nm の金属窒化物ナノ粒子を付着させた  $\text{SiO}_2$ -MN コア-シェル粒子を作製し、準アモルファス構造体を作製することで、角度依存性が低く、金属窒化物ナノ粒子によるプラズモン吸収と構造体である  $\text{SiO}_2$  の周期構造形成によるフォトニック効果の両方が発現するフォトニックープラズモニックカップリング発色体の構築を目指した。

第一章では、本研究の背景として、既存の着色材料や色彩の評価法について述べ、新たな発色機構として構造色材料の説明を行った。特に本論文で扱う粒子系構造色についての研究状況を紹介し、特定波長領域を吸収する物質を導入することによる非干渉性散乱抑制についての研究例を述べた。特定波長領域を吸収する成分として、無機化合物やプラズモン吸収を示す貴金属ナノ粒子が利用されていることを示し、本研究で特定波長領域の吸収源として用いる金属窒化物ナノ粒子について、局在表面プラズモン共鳴の原理とともに詳細を説明した。その上で、本研究の目的および概要について説明した。

第二章では、 $\text{ZrN}$  ナノ粒子をコアとした  $\text{ZrN-SiO}_2$  コア-シェル粒子の作製法、構造色材料としての利用可能性について記述した。最初に  $\text{ZrO}_2$  ナノ粒子と  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  の反応により、局在表面プラズモン共鳴による特定波長の光吸収を示す約 10 nm の  $\text{ZrN}$  ナノ粒子を得た。次に、ゾル-ゲル法に基づく単分散  $\text{SiO}_2$  微粒子の合成法である Stöber 法により  $\text{ZrN}$  ナノ粒子周囲に  $\text{SiO}_2$  を形成させ、 $\text{ZrN-SiO}_2$  コア-シェル粒子を得た。 $\text{SiO}_2$  を形成させる反応時間を変える

ことにより  $\text{SiO}_2$  シェルの厚さを制御し、粒径が約 300 nm から 700 nm の  $\text{ZrN-SiO}_2$  コア-シェル粒子を得た。得られた粒子をガラス基板上に積層させ、反射スペクトルを測定すると、粒径に応じてピークのシフトが確認できたものの、強度が弱く、プラズモン吸収による影響を評価することは困難であった。

第三章では、 $\text{MN-SiO}_2$  コア-シェル粒子の金属窒化物種 (MN) を  $\text{TiN}$  と  $\text{HfN}$  にも拡張し、 $\text{TiN-SiO}_2$  コア-シェル粒子および  $\text{HfN-SiO}_2$  コア-シェル粒子を作製し、評価した。 $\text{ZrN}$  ナノ粒子作製時と同様に、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子または  $\text{HfO}_2$  ナノ粒子と  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  の反応によりプラズモン吸収を示す  $\text{TiN}$  ナノ粒子および  $\text{HfN}$  ナノ粒子を得た。金属窒化物ナノ粒子周囲に  $\text{SiO}_2$  を形成させ、 $\text{TiN-SiO}_2$  コア-シェル粒子および  $\text{HfN-SiO}_2$  コア-シェル粒子を作製した。しかし、均一な粒径のコア-シェル粒子作製は達成できず、構造色材料としての評価は困難であった。

第四章では、金属窒化物ナノ粒子と  $\text{SiO}_2$  の関係を逆転させ、 $\text{SiO}_2\text{-ZrN}$  コア-シェル粒子の作製を試みた。粒子表面を高分子修飾した単分散  $\text{SiO}_2$  粒子と  $\text{ZrN}$  ナノ粒子分散液を混合し、粒子全体の単分散性に影響が出ない量の  $\text{ZrN}$  ナノ粒子を  $\text{SiO}_2$  粒子表面へ付着させ、 $\text{SiO}_2\text{-ZrN}$  コア-シェル粒子を作製した。作製した  $\text{SiO}_2\text{-ZrN}$  コア-シェル粒子は、シェル粒子として用いている  $\text{ZrN}$  ナノ粒子のプラズモン吸収を示した。粒子積層膜の反射スペクトルは、コアとして用いた  $\text{SiO}_2$  粒子の粒径に応じて極大波長がシフトしたことから、粒子の単分散性による周期構造形成に基づく特定波長反射を示すことを確認した。 $\text{SiO}_2$  粒子のみを使用した粒子期積層膜の反射スペクトルと比較すると、 $\text{SiO}_2\text{-ZrN}$  コア-シェル粒子積層膜における反射スペクトルは角度依存性が低く、反射強度は  $\text{ZrN}$  ナノ粒子のプラズモン吸収波長領域で相対的に低下した。また、 $\text{SiO}_2$  粒子表面への  $\text{ZrN}$  ナノ粒子の付着密度が高い場合にプラズモン吸収波長領域での反射強度が低下した。このことから、 $\text{SiO}_2\text{-ZrN}$  コア-シェル粒子積層膜は、構造体の周期構造によるフォトニック特性と含まれる金属窒化物ナノ粒子のプラズモン吸収の両方を示すフォトニックプラズモニックカップリングを発現することがわかった。

第五章では、金属窒化物種を  $\text{TiN}$  と  $\text{HfN}$  に拡張し、 $\text{SiO}_2\text{-TiN}$  コア-シェル粒子および  $\text{SiO}_2\text{-HfN}$  コア-シェル粒子の作製、評価を行った。 $\text{SiO}_2\text{-TiN}$  コア-シェル粒子積層膜および  $\text{SiO}_2\text{-HfN}$  コア-シェル粒子積層膜ともに反射スペクトルにおける角度依存性は低く、 $\text{SiO}_2$  コア粒子の大きさに応じて反射スペクトルの極大波長がシフトし、シェル粒子として用いた金属窒化物ナノ粒子のプラズモン吸収波長領域で反射強度が抑制されることを確かめた。呈する色を色度図で比較すると、 $\text{SiO}_2$  粒子積層膜に比べ、 $\text{SiO}_2\text{-MN}$  コア-シェル粒子積層膜は幅広い色度を示すことが分かった。このことから、 $\text{SiO}_2\text{-MN}$  コア-シェル粒子積層膜は、 $\text{SiO}_2$  コア粒子の単分散性による周期構造が発現するフォトニック効果と、シェル粒子に用いる金属窒化物ナノ粒子のプラズモニック効果が組み合わされたフォトニックプラズモニックカップリングを示す構造色材料として機能することが分かった。また、フォトニック特性はコア粒子のサイズによって調整でき、プラズモニック特性はシェル粒子の金属窒化物の種類と  $\text{SiO}_2$  粒子表面に付着させる金属窒化物ナノ粒子の量によって調整可能であるため、粒子積層膜の光学特性は、コア粒子のサイズ、金属窒化物の種類、金属窒化物ナノ粒子の付着量の三つの要素によって制御可能であることを確かめた。

以上の結果から、本研究では、金属窒化物ナノ粒子のプラズモン特性と構造材として用いる  $\text{SiO}_2$  の周期構造によるフォトニック特性が組み合わされた効果を示す材料を作製した。フォトニック特性とプラズモニック特性を発現する粒子ベースの構造色材料構築に関する本研究は、金属窒化物ナノ粒子の構造色用途への有用性を実証し、調整可能な光学特性を有する材料開発のための知見を提供しうると考えた。