



TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE  
1-3 KAGURAZAKA, SHINJUKU-KU,  
TOKYO 162-8601, JAPAN  
Phone: +81-3-5228-8107

2018年5月22日

報道関係各位

## 形状と表面の性質の両方に異方性のある双面粒子の汎用的作成法を開発

世界で初めての半球プラズモニックヤヌス粒子を作製  
電場・磁場で3次元配向完全制御可能

東京理科大学

### 【研究の要旨】

東京理科大学 理学部第一部 物理学科 (理学研究科物理学専攻) 教授 徳永英司 研究室のチーム<sup>注1</sup>と積水化成成品工業の研究グループは、世界で初めて半球ポリマー微粒子の赤道面のみ金属製膜したヤヌス粒子を作製し、その特異な光・電場・磁場応答を明らかにしました。「ヤヌス粒子」とは、その名称が2つの顔を持ったローマ神に由来する、2つ以上の異なった物理・化学的性質を持った表面・形状で構成される粒子のことです。この赤道面のみ金属製膜した半球粒子は、空気-水界面で半球粒子を同じ向きに配向させて並べる汎用性の高い簡便な技術の開発<sup>注2</sup>によって実現しました。直径2.5  $\mu\text{m}$ の金属コート半球ヤヌス粒子は、球面側からの光照射で金属の種類によって異なる共鳴波長をもつ表面プラズモン共鳴<sup>注3</sup>を示すこと、高反射率をもつ銀を製膜して電場で反射・透過をスイッチできるシャッターとして機能すること、強磁性体のニッケルを製膜して電場・磁場で水中の粒子の向きを完全にコントロールできることを明らかにしました。この高い制御性と半球形状を併せ持つことで、マイクロオプティクスおよびマイクロ流体の分野において幅広い用途が見込まれます。本作製法はサイズ、コートする面、コート物質の種類、そして粒子の異形状(半球以外でも可能)を選ばず、さまざまな種類のヤヌス粒子作製に適用できます。

\*作製法とプラズモン共鳴については米国化学会が刊行する「Langmuir」の電子版に2017年12月、電場・磁場応答についてはスイスのオープンアクセス電子ジャーナル「Applied Sciences」に2018年4月に掲載されました。

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.7b03572>

<http://www.mdpi.com/2076-3417/8/4/653>

## 【研究の背景】

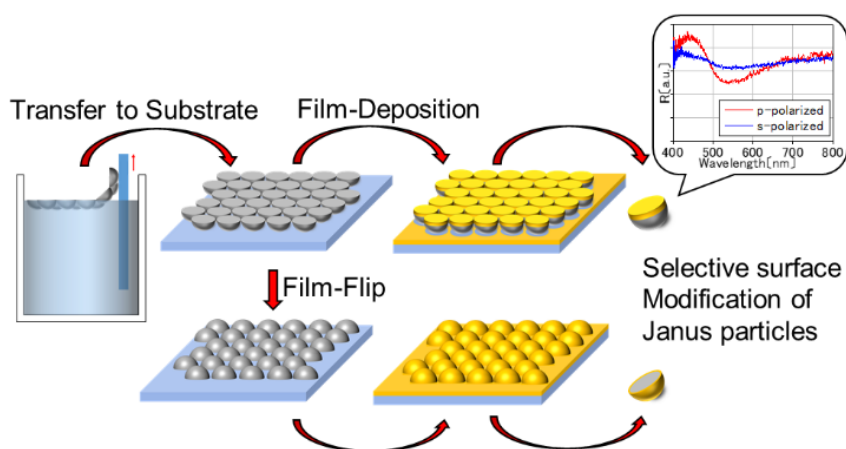
2 つ以上の異なった物理・化学的性質を持った表面・形状で構成されるヤヌス粒子は、光照射や電場・磁場の印加、溶媒との化学反応などで方向性のある運動をしたり(自己駆動粒子)、自己組織化して秩序正しく並んだりする性質があり、近年さまざまな種類の粒子が作られ盛んに研究されています。最も簡単に作製できるヤヌス粒子は球形ポリマー粒子の半球面に金属製膜して異方性を付与したもので、水中での電場・磁場・電磁波に対する応答について数多くの報告があります。近年、半球やマッシュルーム型、レンズ型など形状異方性を持つポリマー微粒子が作製可能となっていますが、このような形状異方性微粒子は向きを制御して 2 次元配列させることが難しいため、これらの粒子の特定表面のみに製膜したヤヌス粒子の報告はありませんでした。

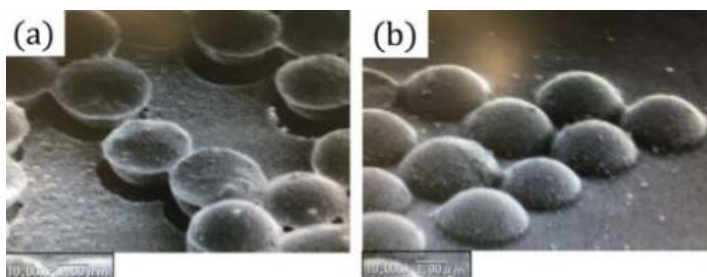
## 【研究成果の概要】

研究グループは、高価な装置を用いなくて、形状異方性微粒子の配向を制御して基板上に配列させる簡便な方法を開発しました。作製法<sup>注2</sup>は以下の通りです。

比重 $>1$ の半球粒子のトルエン懸濁液を水と混ぜて超音波処理して乳化させる。これにより比重 $<1$ のトルエンが粒子を包み凝集を解いて水面に輸送し、速やかに蒸発して、粒子を水面に半球粒子、水、空気の間で界面エネルギー最小の配向(赤道面が空気に半球面が水に接する)で並ばせる。この配向のまま、あるいは上下を反転させてガラス基板に移し、真空蒸着で特定の面(赤道面か半球面)に製膜する。

図 1 に作成法の模式図と、向きをそろえて配列した粒子の電子顕微鏡像を示します。この作製方法は簡便で汎用性が高く、形状が半球と異なる粒子やサイズがもっと小さい粒子でも適用可能であるのが特長です。研究グループはこうして作製した金属コート半球ヤヌス粒子(金属の膜厚を 50 nm~100 nm に調整)の外場(電磁波、交流電場、定常磁場)に対する応答特性を評価しました。

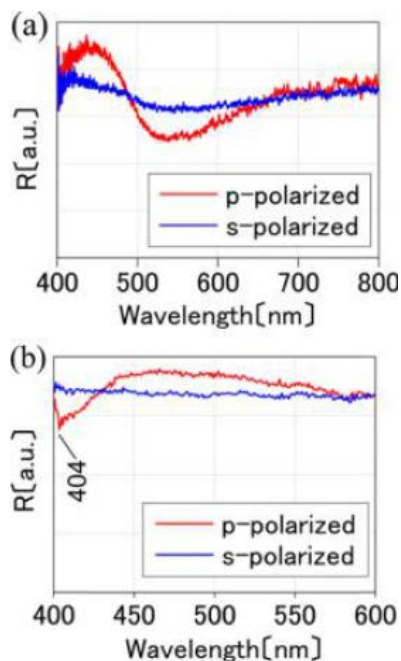




Reprinted with permission from  
*Langmuir* 2017, 33, 14684–14690.  
 Copyright © 2017 American Chemical Society.

図1 銀薄膜を蒸着した半球粒子の走査型電子顕微鏡像 (SEM image) (a) 液面での向きのまま基板に移した粒子と (b) 両面テープを使って上下反転させて基板に移した粒子。

まず、1個1個の金属コート半球ヤヌス粒子の光応答を調べ、金、銀を赤道面（以下すべて赤道面に製膜）に製膜した粒子1個のクレッチマン配置<sup>注4</sup>により、図2のように金、銀の表面プラズモン共鳴の観測（p偏光<sup>注5</sup>反射スペクトルの共鳴ディップ）に成功しました。球面側から大きな集光角でかつp偏光で入射したときのみ、金、銀に特有の波長帯で共鳴が観測され、赤道面側からはバルクの金属と同じ金属反射の応答をします。この光照射に対する大きな異方性と波長・偏光選択性は、金属コート半球ヤヌス粒子の光機能性粒子としての高い可能性を示すものです。粒子の向き（これは後述するように電場、磁場で制御できる）によって異なる光応答（正負の走光性など）を示す光駆動粒子や規則正しく配列させることによるメタマテリアルなどの応用可能性があります。



Reprinted with permission from  
*Langmuir* 2017, 33, 14684–14690.  
 Copyright © 2017 American Chemical Society.

図2 赤道面に金(a)と銀(b)を蒸着して1個の半球ヤヌス粒子の球面側から白色光を集光して反射光で観測した表面プラズモン共鳴スペクトル。P偏光（入射面に光電場が平行）のときのみそれぞれ金と銀に特徴的な 530 nm (a), 404 nm (b) のプラズモン吸収によるディップが観測された。

次に、水中の銀コート半球ヤヌス粒子の電場応答を調べました。交流電場を印加すると粒子は赤道面が電場に平行になるように配向することを実証し(図3)、銀コート半球ヤヌス粒子懸濁水が、粒子の赤道面での高い光反射率により、交流電場のオン/オフで透過/反射をスイッチできる光シャッターとして働くことを示しました(図4)。

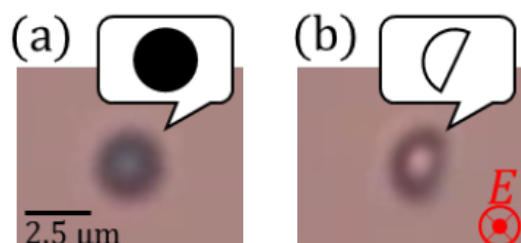


図3 水中での交流電場に対する銀コート半球ヤヌス粒子の応答。(a) 電場なしでは、重力により銀コートした赤道面を下に向けているが、(b) 紙面に垂直に交流電場を印加すると赤道面が電場に平行になるように向きを変える。

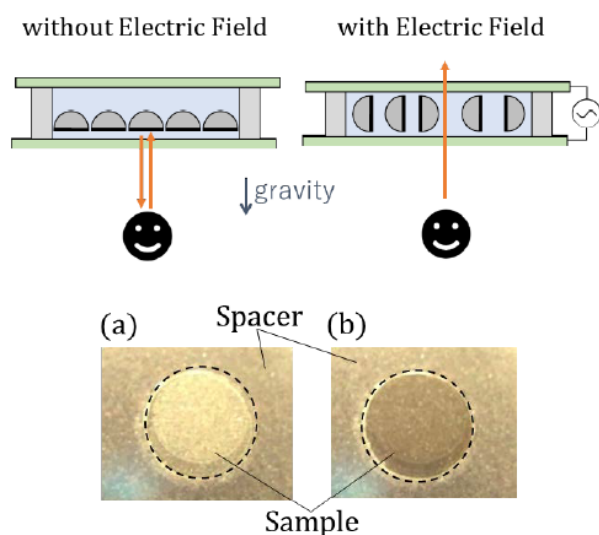


図4 透明電極ではさんだ銀コート半球ヤヌス粒子の水分散液の電場印加前(a)と交流電場印加後(紙面に垂直)の白色光の反射率の変化。粒子の断面被覆率は16%程度だが、光は(a)で反射し、(b)で透過することが明瞭に分かる。

さらに、強磁性体であるニッケルをコートした半球ヤヌス粒子の磁場応答を調べました。粒子は定常磁場を印加すると赤道面内で磁化することで鎖状に自己組織化し(図5)、その懸濁水が磁場の向きでスイッチする光シャッターとなることを示しました。

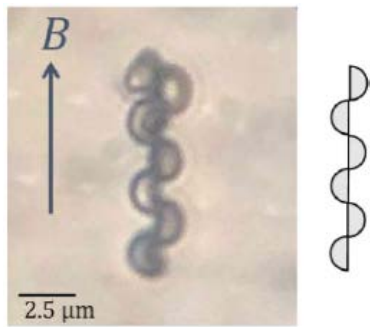


図5 水中でのニッケルコート半球ヤヌス粒子の鎖状自己組織化。定常磁場印加により、粒子は1つずつ赤道面内で磁化され、互いに引き合う。

最後に、ニッケルコート半球ヤヌス粒子の交流電場と定常磁場を同時に印加したときの応答を調べ、半球粒子の3次元配向を電場と磁場で完全制御できる（電場ベクトルと磁場ベクトルで決まる平面に赤道面が平行になり、磁場を反対向きにすると反転する）ことを実証しました（図6）。

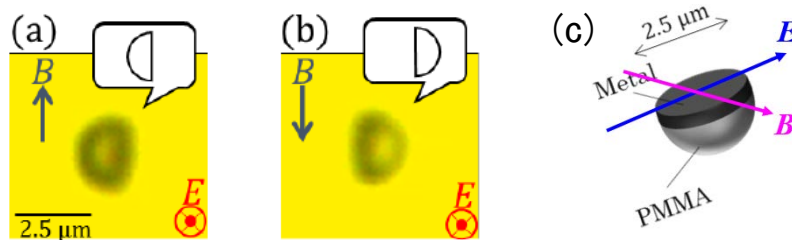


図6 水中でのニッケルコート半球ヤヌス粒子の交流電場・定常磁場応答。紙面に垂直な交流電場印加により、赤道面が紙面に垂直(電場に平行)になる。電場だけだと、赤道面は360°どちらを向いてもよい(方位が決まらない)。(a) 定常磁場を紙面に平行に印加すると、赤道面の方位が磁場に平行になるように決まる。(b) ここで磁場を反転させると、赤道面の向きが反転する。つまり、(c) ニッケルコートされた赤道面が電場および磁場の両方に平行になるように配向が決まる。

このように、研究グループは世界で初めて半球形状を持ちその赤道面のみに金属をコートしたヤヌス粒子を作製し、きわめて制御性が高い外場（電磁波、電場、磁場）応答を示す有用な粒子であることを明らかにしています。

形状と表面の性質どちらにも異方性のあるヤヌス粒子は、かさのあるもので表面を部分的に修飾することで作製可能で多くの研究例がありますが、異形粒子を後から加工して形状と表面の性質どちらにも異方性を付与したヤヌス粒子は世界で初めてです。ポリマー球の表面に部分的に金属を堆積させて、マイクロ～ナノサイズの金属を形成しその局在プラズモンの光学応答を利用するプラズモニックヤヌス粒子の研究も多いですが、金属の分布形状が複雑なため、個々のヤヌス粒子のプラズモン共鳴スペクトルを測定し、理論的に解析している研究はほとんどありません。本研究では、作製法からヤヌス粒子の形状、金属の分布が明瞭に定義されていて、1個の粒子のプラズモン共鳴の特性が教科書的な表面プラズモンのスペクトルを示しているのが特長です。従って、プラズモニックヤヌス粒子として光応答・外場応答の理論予測やそれらの実験結果と理論との突き合せが容易で、形状、表面の性

質ともに異方性のあるヤヌス粒子の研究のためのモデル物質として最適であると考えられます。

### 【今後の展望】

今回は  $2.5\ \mu\text{m}$  の粒径の半球粒子を等配向させ、赤道面に金属コートした場合を研究しましたが、本作製方法には、サイズやコートする面、コート物質の種類に関する制限要因はありません。また、半球以外の異形状の粒子の特定の面への機能性薄膜作製も可能で、無限の応用可能性があります。

金属コート半球ヤヌス粒子の単体の使用では、外部電場・磁場を制御するだけの簡単な仕組みでマイクロチップ上で非接触で動作させることができる高機能(多分岐)バルブやポンプ(渦巻きポンプ)への応用や、光応答ではプラズモン共鳴を利用した波長選択的で正負の走光性を持つ運動制御性の高い粒子が可能になると考えられます。さらに粒子集団の使用では、等配向 2 次元配列させることによる再帰性反射鏡や、3 次元配列させることで負の屈折率を発現させるなど、さまざまな機能を持つメタマテリアルなどへの展開も有望です。

### 用語

注1 同助教 瀬戸啓介

同大学院理学研究科物理学専攻修士 2 年 相沢創 (論文投稿時、現職キヤノン)

注2 国際公開番号「W02017/171087」

【発明の名称】金属被覆異形樹脂粒子及びその製造方法、金属被覆異形樹脂粒子の配列膜及びその製造方法、粒子群、並びに粒子配列膜の製造方法

発明者 原田良祐 徳永英司 相沢創 瀬戸啓介

出願人 積水化成品工業株式会社

注3 表面プラズモン：金属中の自由電子に密度ゆらぎがあると、クーロン力による復元力が発生しプラズマ振動が発生する。この振動は音波と同様の縦波なので、横波である電磁波(光)と結合できないが、金属表面でプラズマ振動が伝搬するとき、電場に横波成分が発生して横波電磁波との結合が可能になり、表面プラズモンポラリトン、しばしば略して表面プラズモンと呼ばれる。金属ナノ粒子に光で励起できる局在プラズモンと合わせ、その表面敏感性や光電場増強効果、超解像特性などを利用したさまざまな応用を志向する研究分野がプラズモニクスであり、近年爆発的に研究人口が増えている。

注4 クレッチマン配置：表面プラズモンを励起するための光学系。プリズムの底面に金や銀などの金属を数 10 nm の厚さで成膜し、その表面に試料より小さい屈折率をもつ誘電体が接触するようにしたものである。光をプリズム底面で全反射する角度で入射すると、特定の入射角と波長で金属/誘電体界面を伝搬する表面プラズモンを励起 (表面プラズモン共鳴) することができる。

注5 p 偏光：電磁波は横波なので進行方向に対して電場は垂直に振動している。光が界面

に斜めに入射するとき、界面に平行に振動する光電場を s 偏光と呼ぶ。s 偏光と垂直に振動する光電場を p 偏光と呼び（界面に垂直な方向に振動する成分を持つ）、表面プラズモンを励起できるのは p 偏光の光である。

～本件に関するお問い合わせ～  
東京理科大学 研究戦略・産学連携センター  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3  
TEL : 03-5228-7440 FAX : 03-5228-7441