

Study of novel organic/inorganic hybrid optical scattering materials based on spectroscopic refractive index matching

朱, 峻鋒

<https://hdl.handle.net/2324/4784648>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 朱 峻鋒

論 文 名 : Study of novel organic/inorganic hybrid optical scattering materials based on spectroscopic refractive index matching
(有機/無機ハイブリッドによる新奇光散乱材質における分光的屈折率整合に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

光の波長毎に特性が変化する分光的素子・材料は光学装置やデバイスにおいて重要な役割を果たす。従来の分光機能は大別して化学的な材料特性（分子や原子の吸収）に帰順するものと、物理的な規則構造（周期的構造、構造色など）によるものがほとんどであり、その波長制御において前者は物質由来の制限、後者は周期構造の正確さ光の作用関係（干渉のための条件）が必要とされるため、前者は波長設計の自由度、後者は光波長レベルの表面研磨や膜厚制御が必要だったり、入射光角度や偏光依存性があったりするなど、柔軟性や精度許容度に欠けるなどの弱点を有していた。

本論文で申請者は、屈折率分散による特定波長の屈折率整合(分光屈折率マッチング, SRIM)に着目し、物理的分光機構で有りながらランダム系媒質でこれを実現する新奇概念を提案し、世界で初めてこれを実証している。SRIMの原理は、有機材料と無機材料が示す波長依存の屈折率分散曲線の微妙な傾きの違いに基づくもので、両者の屈折率分散曲線が特定波長で一致するように組み合わせるだけで発現する。申請者は特に紫外領域に着目し、紫外透過性の良い有機高分子と、これより若干屈折率が高い無機系紫外線高透過材料を組み合わせると、有機材料は無機紫外に比べてカットオフ波長が長いため、紫外域の特定波長で屈折率は逆転することに気づきを得た。具体的には SiO₂、CaF₂などの無機材料と、PDMS(Polydimethylsiloxane)を組み合わせ、既報の屈折率分散特性より 250~300nm のどこかの波長で SRIM が得られると予測し、実際に PDMS に分散させた無機材料の微粒子により、特定波長では透明、その他の波長では散乱する SRIM 光散乱材料を初めて実験的に示すことに成功している。

申請者は次に、材料の諸特性を評価した後、複数の材料分散により SRIM の透明波長のチューニングを実現すると同時に、実験結果を元に計算による散乱モデルも構築している。これらの散乱モデルに基づき、分光性能の最適化条件を特定し、応用可能性として DNA/タンパク質検出の分光性能をターゲットとした光学モジュールの提案・試作を行った。その成果は以下の点で評価できる。

第 1 に、(CaF₂/SiO₂) の無機微粒子材料を有機 PDMS マトリックス材料に分散し SRIM による新規な波長散乱を実証している。(1)添加物により屈折率分散がわずかに異なる 4 種類の PDMS マトリックス材料 (SiO₂: SIM-360, CaF₂: LMW-PDMS, CaF₂: KE-103, CaF₂: SIM-360, CaF₂: Sylgard-184) について、SRIM を確認し、その透過ピーク波長は、それぞれ 233, 251, 259, 278, 304 nm と大きく異なること、(2) CaF₂: SIM-360 の組み合わせでは、15 wt.%分散させた 1 mm 厚の試料で実質 95%以上の高い透過率となること、(3) 60 wt.%分散させた 1 mm 厚の試料で実効透過率線幅は 28 nm FWHM となることを報告している。最後に、Rayleigh-Gans-Debye と Huslt 近似を組み合わせた数値計算は、240

～310 nm の波長領域での実験的な実効透過率特性をよく再現することを示し、CaF₂ 粒子の濃度以外に、粒径分布の分散を小さく、かつ中心サイズを 10 μm 程度とすることで、上述の透過線幅をより狭くできることも示唆している。

第 2 に、分光拡散材料の透明波長の制御について、厚み・温度・延伸について評価し、特に温度による応答性が 1.5 nm/°C となることを示した。次に、CaF₂: SIM-360 の有機部分の屈折率分散を連続的に変化させる手法として、LMW-PDMS 及びナノ量子ドット (CQDs) を添加した結果、LMW-PDMS を 50 vol.% で -10 nm、CQDs 1.4 wt.% で +17 nm の SRIM 波長の最大制御範囲が得られることを示している。さらに、RGD 近似を考慮したモンテカルロ原理に基づくランダムウォーク散乱モデルを構築することで、散乱媒質を通った光がどのように拡散するかについて波長 250～400 nm の範囲で実験結果をよく説明することを報告している。

第 3 に、RGD-Hulst 散乱近似計算とランダムウォーク散乱モデルに基づいて、厚みパラメータを導入してモデルの改良を行い、可視域までの実効的透過線幅 10 nm FWHM を再現する条件を明らかにした。その条件 (CaF₂ 粒子のサイズ分布は 1～20 μm、分散濃度 80 wt.%、透過厚 4 mm) を目標とし、沈殿と遠心分離により CaF₂ 粒子分布の低分散化 (1 μm 以下と 20 μm 以上の粒子をそれぞれ 75% と 100% 除去) を成功させ、低粘度 LMW-PDMS で 80 wt.% 高濃度化も達成することで、実験的に実効透過線幅 12 nm FWHM を達成している。最終的に、この材料をモジュール化して 260 nm の中心波長の UV LED と組み合わせることで、9 nm FWHM の帯域幅の狭い発光スペクトルを持つ光源モジュールも報告した。

以上の結果から、本論文では、SRIM という概念を提案し、ランダム系でありながら物理的な分光機能を有する全く新奇な分光材料を提案・実証しており、透明波長の制御幅については 30 nm 程度、狭帯域性については 12 nm FWHM という従来の化学的な分光特性よりも高い分光性を示すことにも成功しており、同時に数学的な設計モデルについても明らかにすることに成功している。これは光を用いた各種デバイス特に光化学・バイオセンシングの発展に大いに寄与することが期待されるもので、電気電子工学上価値ある業績である。