

ナノ粒子間界面の光学応答の機械的制御と 応力光センシングへの機能開拓

東京大学 大学院工学系研究科 松井裕章

Mechanical Control of Optical Responses in Interparticle Gaps for Development of Optical Stress Sensing

Hiroaki Matsui

Faculty of Electrical Engineering, The University of Tokyo

本研究では、赤外表面プラズモンを利用した ITO ナノ粒子薄膜の応力光センシング技術の開発を実施した。ITO ナノ粒子薄膜の共鳴反射は、一軸方向への引張歪みに対して線形的な光学応答を示し、その光学特性は超弾性体である PDMS シート表面上に誘起される応力特性に関係した。また、機械的印加下において、ITO ナノ粒子薄膜内に 1 次元のナノ亀裂構造が観測された。その亀裂構造は、引張歪みに対して垂直な方向に形成され、それは異方的な反射率変化（面内偏光性）を与えた。更に、円孔を持った試料への引張歪みは、面内方向で異なる応力状態を ITO ナノ粒子薄膜の反射率変化に基づいて検出した。最後に、生体運動計測への応用から、ITO ナノ粒子薄膜はフレキシブルな応力光センシングとして動作した。

This study reports the development of optical stress sensing using ITO nanoparticle films (ITO NP films) based on surface plasmons in the infrared (IR) range. The IR reflectance of ITO NP films show linear optical responses by applying uniaxial tensile strains, which were related to strain properties induced on the surfaces of PDMS sheets. Furthermore, one-dimensional nano-cracks were observed in the NP films under the mechanical strains. The crack structures resulted in anisotropic change in reflectance (in-plane polarized reflectance). In addition, the in-plane stress states were successfully detected by changing reflectance of the ITO NP film when the sample with a circular hole are used. Finally, the ITO NP films acted as flexible stress sensing.

1. はじめに

人間からの生体情報（脈拍や心電図等）の高感度検出が注目され、特に、フレキシブルなソフトデバイスに関係する研究開発は、生体運動計測分野において重要とされている。中でも、人間の運動中に生じる機会的な特性（応力や歪み等）の生体力学情報の計測が必要とされ、高い歪み領域（50%以上）で動作可能な応力センシングデバイスに構築が要求される。試料に発生する応力を高感度に計測可能な手法として、光弾性法やモアレ法などが報告されている。これ等の評価技は弾性変形領域で用いられ、塑性変形領域や複雑な構造表面への適用に大きな課題がある。本研究では、酸化物半導体ナノ粒子 (ITO ナノ粒子) 薄膜をプラズモニクメタマテリアルとして光機能化させ、表面プラズモの機械的制御に基づいてフレキシブルな応力光センシング技術の開発を目指す¹⁾。

2. ナノ粒子薄膜の歪みに対する光学応答

図 1(a)に、引張歪みに伴う ITO ナノ粒子薄膜の光学像を示す。ITO ナノ粒子薄膜は、PDMS シート表面上にスピンコーティング作製された^{2,3)}。試料への 50%までの一軸引張歪み (ϵ) は、顕微赤外分光装置に一軸引張試験ユニットを導入して実施された。図 1(b)に、引張歪み下における ITO ナノ粒子薄膜の反射率スペクトルを示す。反射率は近赤外

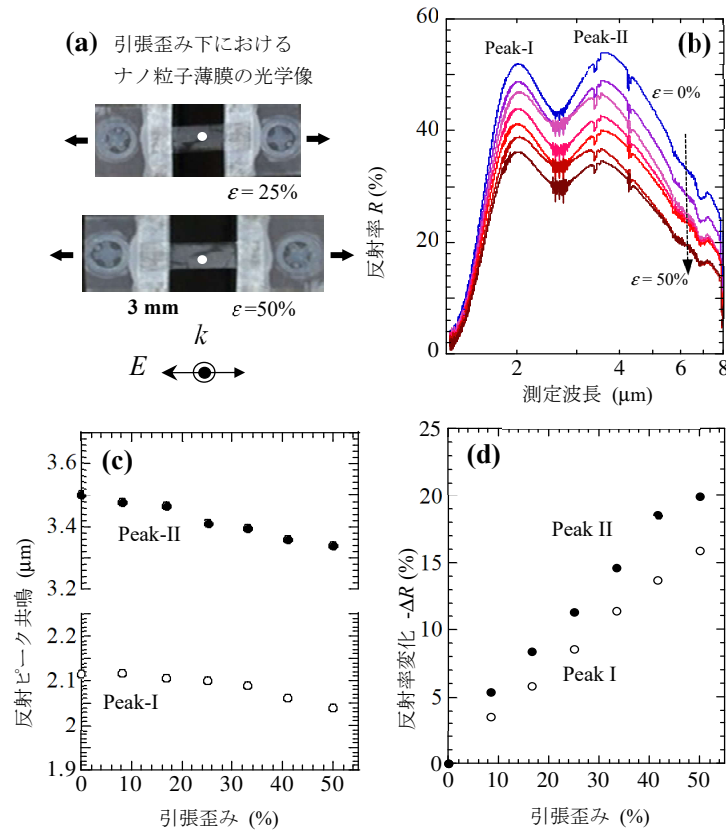


図 1 (a) ITO ナノ粒子薄膜の引張歪み印加下 ($\epsilon = 25$ 及び 50%) における光学写真。白点は、反射率測定を行った位置。(b) ITO ナノ粒子薄膜の異なる引張歪み ($\epsilon = 0$ から 50%) 下における反射率スペクトル。(c) 反射ピーク共鳴と(d) 反射率変化 (ΔR) の引張歪み依存性。

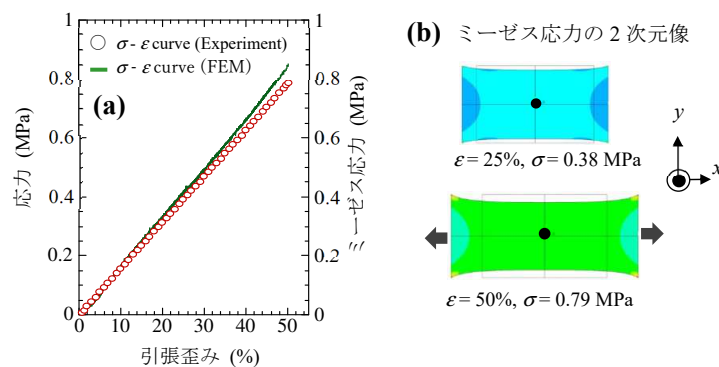


図 2 (a) PDMS シートの応力・歪み (σ - ϵ) 曲線の実験的及び理論的結果。(b) 異なる引張歪み ($\epsilon = 25$ 及び 50%) 下における PDMS シート表面上に誘起されるミーゼス応力の 2 次元応力分布像。

(peak I) と中赤外域 (peak II) に観測され、引張歪みの増加に伴い徐々に低下した。共鳴ピーク波長は、引張歪みの増加によって短波長側にシフトし、反射率変化 (図 1(d) $\Delta R/R$) は引張歪みに対して線形的な変化を与えた[図 1(c)及び]。この線形的な光学応答は、引張歪みを与えた PDMS シートの機械的特性に関係する。図 2(a)に、実験的に測定された応力・歪み (σ - ϵ) 曲線を示す。試料表面上に発生する応力は引張歪みに伴って線形的に変化した。それは 3 次元有限要素 (FEM) 法を用いて計算された応力と歪み曲線に一致した (ただし、応力値はミーゼス応力とする)。また、理論的に計算された試料表面上の応力は均一な面分布を与えた[図 2(b)]。故に、引張歪に伴う ITO ナノ粒子薄膜の反射率変化は PDMS 表面上の機械的特性に関係した。

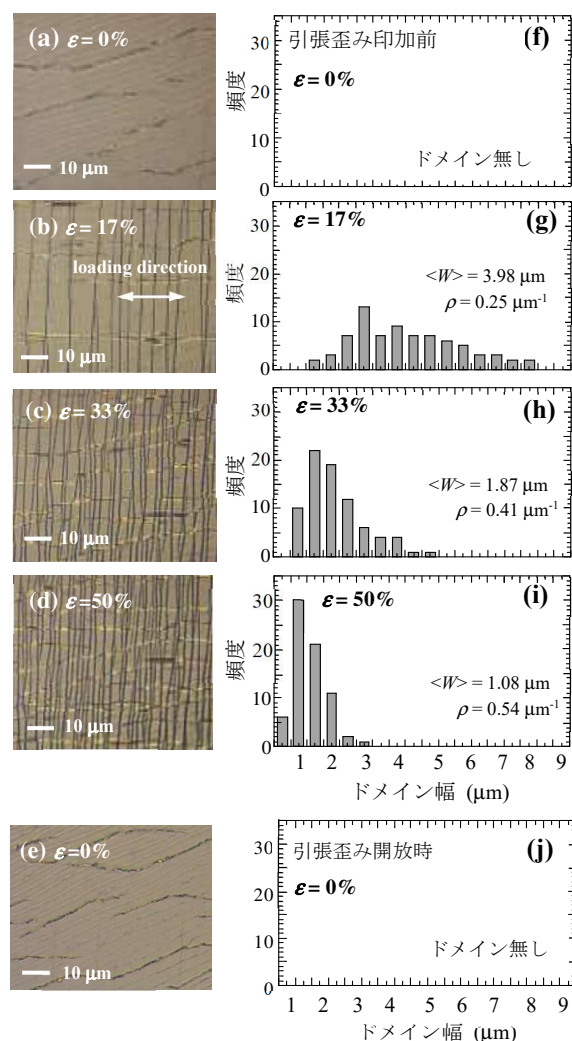


図3 ITO ナノ粒子薄膜への異なる引張歪み下(a: 0%, b: 17%, c: 33%及び d: 50%)における顕微光学像。異なる引張歪み下 f: 0%, g: 17%, h: 33%及び i: 50%)で形成されるドメイン幅の頻度。(e)及び(f)は、引張歪みを開放した後の ITO ナノ粒子薄膜の表面顕微鏡像とドメイン幅の頻度。

ITO ナノ粒子薄膜の反射率が引張歪みに対して線形的な光学応答について検討する。ITO ナノ粒子薄膜の表面形態と歪みの関係は高分解能レーザー光学顕微鏡を用いて実施された(図3)。引張歪み印加前($\epsilon = 0\%$)の時、ITO ナノ粒子薄膜表面に亀裂構造は無い[図3(a)及び図3(f)]。しかし、引張歪み印加された時、ITO ナノ粒子薄膜にナノスケールの亀裂が見られた[図3(b) - 図3(d)]。引張歪みが増加した際、亀裂の形成密度は増大し、結果として、1次元のドメイン構造が見られた。このナノ亀裂は、1次元ドメイン構造の平均幅($\langle W \rangle$)とドメイン密度(ρ)に影響する[図3(g) - 図3(i)]。小さい引張歪み($\epsilon = 17\%$)の場合、ドメイン幅な大きな分散を示す。一方、大きな引張歪み($\epsilon = 50\%$)の時、ドメイン幅の分散は小さくなった。そして、引張歪みを解放した ITO ナノ粒子薄膜にはナノ亀裂の構造が見られなかった。ナノ亀裂構造は、引張歪みの印加時に形成され、引張歪みの印加前後でナノ亀裂の開閉動作が起きていることを意味する。

ITO ナノ粒子薄膜内のナノ亀裂構造と反射率の関係について考察する。図4(a)に、引張歪み25%及び50%における反射率の変化($-\Delta R$)の面内依存性を示す。反射率に明らかな異方性が見られ、引張歪みの増加によって偏光度は増大した[図4(d)]。偏光度は、 $(R_y - R_x) / (R_y + R_x)$ を用いて計算された(ただし、 R_x 及び R_y は、それぞれ x 方向及び y 方向の反射

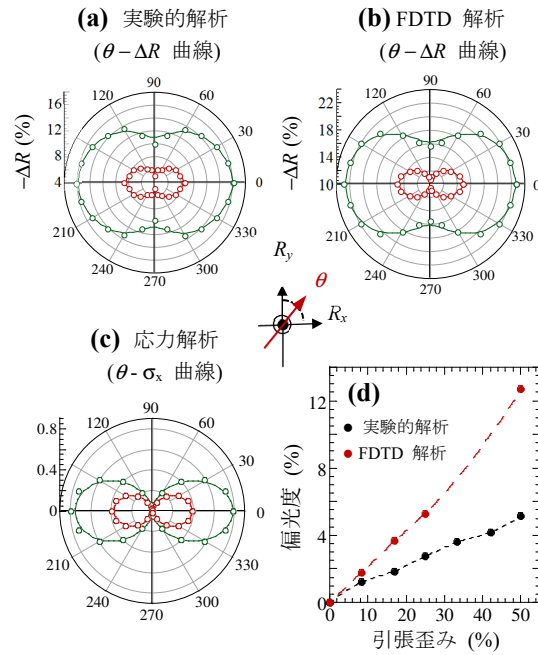


図 4 (a) 実験的及び (b) FDTD 解析によって得られた反射率変化の面内依存性。(c) PDMS シート表面上に誘起されたミーゼス応力の面内依存性。(d) 反射率の面内偏光度と引張歪みの相関関係。

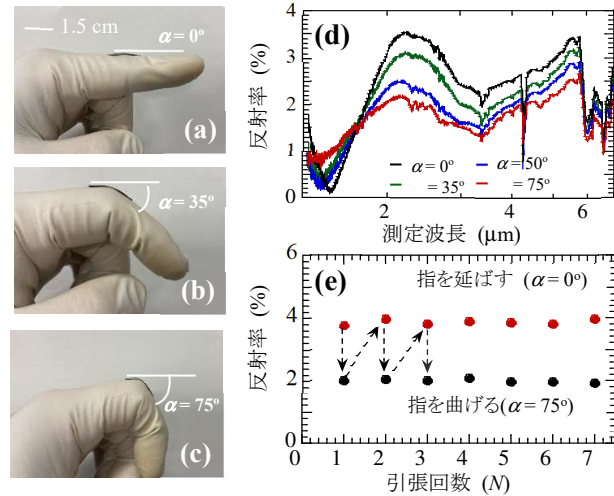


図 5 (a) から (c) は、ITO ナノ粒子薄膜を張り付けた指の異なる屈伸角度 ($\alpha = 0, 35, 75^\circ$) の写真。(d) 指の異なる屈伸角度と ITO ナノ粒子薄膜からの反射率スペクトルの変化。(e) 指の繰り返し屈伸運動に対する反射率変化。

率変化)。反射率変化の面内依存性は、ITO ナノ粒子薄膜表面内のナノ亀裂構造に関連する。本課題では、3次元電磁界解析(有限差分時間領域法: FDTD)を用いて検証した。図 4(b)に、FDTD 法を用いて解析された反射率変化の面内依存性を示す。理論的結果は実験的結果と一致し、ナノ亀裂構造が異方的な光学特性を生み出した[図 4(d)]。また、反射率変化の面内異方性は、PDMS シート上に誘起された応力の面内依存性に関連した。これ等の成果から、薄膜表面のナノ亀裂構造が ITO ナノ粒子薄膜の光学的特性を決定した。そして、ITO ナノ粒子薄膜の光学的变化が PDMS シート表面上の応力変化に良く相関していた。

3. 生体運動計測への応用

ITO ナノ亀裂を活かした応力光センシング技術は、引張歪みに対して線形的な光学応答(反射率変化)を示し、高いフレキシブル性能を持つ。本研究では、この応力光センシングを用いて人の運動時に発生する応力変化を計測する。ITO ナノ粒子薄膜試料はカーボンテープを用いて、人差し指の関節上に手袋を介して張り付けた。指の折り曲げ角度は 0 度から 75 度とし[図 5(a) - 図 5(c)]、張り付けた試料は指の屈伸運動時にも剥がれないことを確認している。指の屈伸運動時の試料からの反射率測定は、赤外分光器に付属した反射分光ユニットを用いて実施された。図 5(d)に、指の曲げ角度と試料からの反射率スペクトルの変化を示す。指の曲げ角度の増加と共に反射率が徐々に低下し、共鳴ピークが短波長にシフトし、大きな引張歪みが生じることが分かった。更に、指の曲げ伸ばしを連続的に繰り返した場合、反射率の繰り返し応答が見られ[図 5(e)]、それは ITO ナノ粒子薄膜の引張歪みに対する高い機械的堅牢性を示唆する。更に、著者らは 3 次元応力解析に基づいた指の屈伸運動に伴う応力変化は数 MPa 程度であった。これ等の結果は、本研究で開発した応力光センシング技術が機械的に高いフレキシビリティ及び堅牢性を有し、様々な機械的関連のセンシング応用に適用できることが期待される。近年、亀裂を活かした電気

的及び光学的センサーが開発され^{4,5)}、更なる高感度な応力光センシングに向けて ITO ナノ粒子薄膜の機械的・光学的特性の理解が必要である。

4. 参考文献

- 1) H. Matsui, A. Momose, H. Yoda, A. Fujita, ACS Appl. Mater. Inter. **15**, 50447 (2023).
- 2) H. Matsui, W. Badalawa, T. Hasebe, S. Furuta, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu, H. Tabata: Appl. Phys. Lett. **105** (2014) 041903.
- 3) H. Matsui, S. Furuta, H. Tabata: Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 211903.
- 4) Q.F. Guan, H. B. Yang, Z.M. Han, Z. C. Ling, S. H. Yu, Na. Commun. 11, 5401 (2020).
- 5) S. Zheng, D. Zhang, W. Huang, Z. Wang, S.G. Freire, X. Yu, A.T. Smith, E. Y. Huang, H. Nguon, L. Sun, Nat. Commun. **7**, 11802 (2016).