

REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved
OMB NO. 0704-0188

Public Reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comment regarding this burden estimates or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden, to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave Blank)		2. REPORT DATE		3. REPORT TYPE AND DATES COVERED Journal of the Ceramic Society of Japan, 41, 357-361, 2006.		
4. TITLE AND SUBTITLE Self-assembled colloidal crystals for photonic applications & its outlook,			5. FUNDING NUMBERS DAAD190310227			
6. AUTHOR(S) P. Wiltzius and S. Takeda,						
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) University of Illinois-Urbana-Champaign 109 Coble Hall 801 S. Wright Street Champaign, IL 618206242			8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NUMBER			
9. SPONSORING / MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) U. S. Army Research Office P.O. Box 12211 Research Triangle Park, NC 27709-2211			10. SPONSORING / MONITORING AGENCY REPORT NUMBER 4 5 1 0 5 . 4 2 - M S - M U R			
11. SUPPLEMENTARY NOTES The views, opinions and/or findings contained in this report are those of the author(s) and should not be construed as an official Department of the Army position, policy or decision, unless so designated by other documentation.						
12 a. DISTRIBUTION / AVAILABILITY STATEMENT Approved for public release; distribution unlimited.			12 b. DISTRIBUTION CODE			
13. ABSTRACT (Maximum 200 words)						
14. SUBJECT TERMS				15. NUMBER OF PAGES 5		
				16. PRICE CODE		
17. SECURITY CLASSIFICATION OR REPORT UNCLASSIFIED		18. SECURITY CLASSIFICATION ON THIS PAGE UNCLASSIFIED		19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT UNCLASSIFIED		20. LIMITATION OF ABSTRACT UL

NSN 7540-01-280-5500

Standard Form 298 (Rev.2-89)
Prescribed by ANSI Std. Z39-18
298-102

MASTER COPY: PLEASE KEEP THIS "MEMORANDUM OF TRANSMITTAL" BLANK FOR REPRODUCTION PURPOSES. WHEN REPORTS ARE GENERATED UNDER THE ARO SPONSORSHIP, FORWARD A COMPLETED COPY OF THIS FORM WITH EACH REPORT SHIPMENT TO THE ARO. THIS WILL ASSURE PROPER IDENTIFICATION. NOT TO BE USED FOR INTERIM PROGRESS REPORTS; SEE PAGE 2 FOR INTERIM PROGRESS REPORT INSTRUCTIONS.

自己組織化コロイド結晶のフォトニクスへの応用と今後の展開

Self-assembled Colloidal Crystals for Photonic Applications and Its Outlook

Key-words : Colloidal crystal, Photonic crystal, Self-assembly, Opal, Inverse-opal

Pierre WILTZIUS・竹田 諭司

Pierre WILTZIUS^{*1} and Satoshi TAKEDA^{*1,*2}

^{*}University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

^{*2}Asahi Glass Co., Ltd.

1. はじめに

光の波長と同程度の周期的な屈折率分布を有するフォトニック結晶は、光の伝播特性を自由にコントロールできる可能性があることから近年大変注目されている。この結晶の最大の特徴は、特定の波長の光を伝播しないフォトニックバンドギャップ (PBG) を有することである¹⁾。この特性を用いれば、従来の光学部材の限界を打破する新しい光学デバイスを提供できる可能性があり^{2),3)}、実用化を目指した研究が盛んに行われている。ここで重要となるのは、この高次の周期構造体をいかにつくるか (精密かつ再現性良く簡便に)、という点である。これまで様々な手法が提案されてきているが⁴⁾⁻⁹⁾、中でも、粒径の揃った微粒子を規則配列させたコロイド結晶を用いるアプローチは、比較的容易かつ低コストで3次元のフォトニック結晶構造を形成できることから大変魅力的である。この方法を用いれば、粒子サイズを変えるだけでストップバンドの位置を可視光域から近赤外域まで対応させることが可能である。しかしながら、本結晶の欠陥密度は高く、高品質なコロイド結晶を作製する技術が現状確立されていない、また、制御された欠陥導入が困難、さらには、完全 PBG が開かない、などの課題がある。本解説では、こうした課題に対し、近年幾つかのブレイクスルーが報告されているのでその一部について紹介し、今後の応用の可能性と展望について述べる。

2. コロイド結晶の作り方

コロイド結晶の作り方については図1に示すように、これまでに様々な方法が提案されている¹⁰⁾⁻¹⁵⁾。

基本的な考え方は、粒径の揃った単分散微粒子溶液を出発源とし、これを固体基板上にキャピラリーフォースなどの作用を利用して自己組織化させる、というものである。本手法の最大の問題点は、先述したように、リソグラフィー技術にて作製された周期構造に比べて意図しない欠陥密度が高いことで、これをいかに低減するかが大きな課題である。ここでは、より高品質なコロイド結晶を作製する上で有効であろうと思われる技術について紹介する。

2.1 Colloidal Epitaxy

一般に、沈殿法 (図1(c))で得られたコロイド結晶は欠陥密度が高く、また、その結晶構造は面心立方 (Face-Centered Cubic ; FCC) 構造または六方最密充填 (Hexagonal Close-Packed ; HCP) 構造、あるいはそれらが混合したものであり、デバイス応用を考えた場合、この結晶構造の制御は極めて重要となる。そこで、ここではテンプレート基板を用いることによりその結晶成長を制御し、結晶構造と配向をコントロールする手法を紹介する。まず、図2に示すように、あらかじめ電子ビームリソグラフィーあるいは集束イオンビームなどの手法を用いて粒子1個が入る凹パターンを基板に作製しておく。そこへ沈殿法によりゆっくりと粒子を沈降させ、結晶を1層ずつ成長させる。いわゆる、エピタキシャル成長である。その結果、高品質な単結晶を優先的に成長させることが可能となる。van Blaaderenらは、電子ビームリソグラフィーにより作製したテンプレート基板上に1.6 μm のシリカ粒子をエピタキシャル成長させ、大きな単結晶領域を有するFCC構造のコロイド結晶の作製に成功している¹⁶⁾。本研究結果は、Colloidal Epitaxy法により、コロイド結晶の構造および配向を意図的に制御することが可能であることを示しており、デバイス応用の際に大変有効な方法となろう。

2.2 Convective Assembly & Dip Coating

基板を単分散微粒子の懸濁液中に垂直に浸漬し、その状態で静置しておく、経時的に溶媒が蒸発する。この溶媒の蒸発に伴い、懸濁液の液面は低下し、結果として基板上を懸濁液が移動することとなる。この時、キャピラリーフォースが駆動力となり、基板上にコロイド結晶薄膜が自己組織化する (図1(a))。また、基板の上下方向に温度勾配をつけることにより、懸濁液中对流を生じさせながら溶媒を蒸発させると (図1(b))、粒子サイズに依存することなく基板上に高品質なコロイド単結晶薄膜が作製できる¹⁷⁾。これらの方法は Convective Assembly と呼ばれ広く用いられている。さらに、浸漬した基板を静置しておくだけではな

Colloidal Self-Assembly Techniques

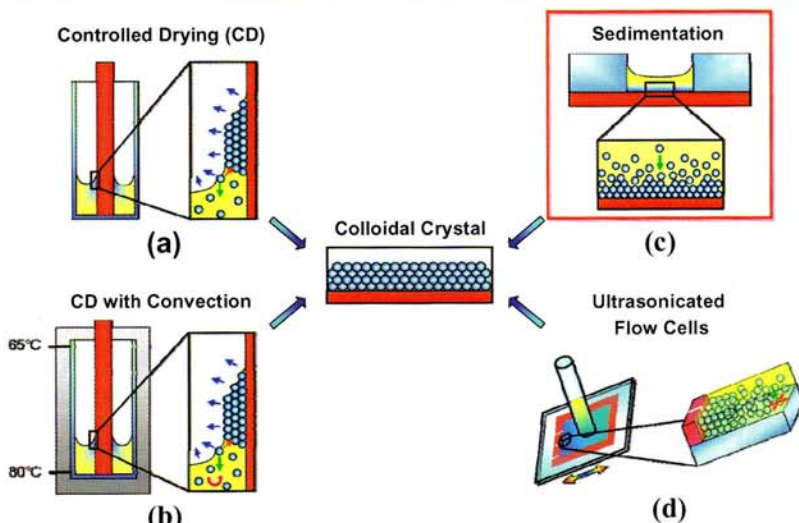


図1 コロイドフォトニック結晶の作り方

(a) Controlled Drying (CD)法, (b) 基板の上下方向に温度勾配をつけた CD 法, (c) 沈殿法, (d) 超音波で振動させながら微粒子を配列させる Flow Cell 法, ここで, (a), (b) は Convective Assembly 法とも呼ばれる。

Colloidal particles labeled with a fluorescent dye which is observed in layer $1/2$. This confirms alignment of the colloidal particles with respect to the substrate.

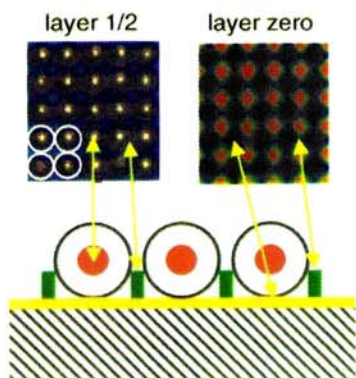


図2 Colloidal Epitaxy によるコロイドフォトニック結晶の作製

く, 垂直方向に引き上げるいわゆる Dip Coating 法を用いても同様に良質のコロイド結晶薄膜が得られ, 基板の引き上げ速度や懸濁液の濃度を変えることにより膜厚コントロールが可能である¹⁸⁾。

図3に, Dip Coating 法にて作製したポリスチレン (PS) コロイド結晶薄膜の SEM 像および光学反射スペクトルを示す。SEM 像より, PS 微粒子が規則正しく配列していることがわかる。また, 本試料からは

強い反射ピークが観測され, これは本コロイド結晶の規則配列構造によるブラッグ回折に起因する。また, この反射ピークの長波長側には周期的なフリンジが認められ, これはコロイド結晶内の光干渉によって生じる Fabry-Perot oscillations に起因し, 高品質なコロイド結晶が形成されていることがこのことからわかる。しかしながらこれらの手法は, 溶媒である水の蒸発速度が雰囲気温度・湿度に強く依存するため, その精密制御が高品質結晶作製には必須となる。また, Dip Coating においては, 良質の薄膜を得るためには基板の引き上げ速度を遅くする必要があります ($\sim 0.1 \mu\text{m/s}$) 作製時間を要する, といった課題がある。

次に, 筆者らが開発したコロイド結晶薄膜作製方法を紹介します¹⁹⁾。図4に示すように, 溶媒として低表面張力 & 蒸発速度の速いフッ素系溶媒を用い, そこに水に分散した PS 微粒子懸濁液を滴下する。フッ素系溶媒上に滴下された懸濁液は, 密度が本溶媒より小さいこと, および, フッ素溶媒と相容れない性質であることから, 溶媒上にフローティングした状態となる。そこへ親水性ガラス基板を浸漬すると, 本懸濁液は直ちにガ

ラス基板に付着し, 続いて基板を引き上げることにより良質のコロイド結晶薄膜が得られる (図4)。ここで, 本手法で用いたフッ素溶媒の蒸発速度は水に比べると極めて速いため, 雰囲気温度・湿度を特に制御する必要はない。また, フローティングした懸濁液中の微粒子は, フッ素溶媒-水反発作用により広がることなくある空間内に強制的に閉じ込められることになるため, 完全にランダムな状態ではなく, 少し規則性を有

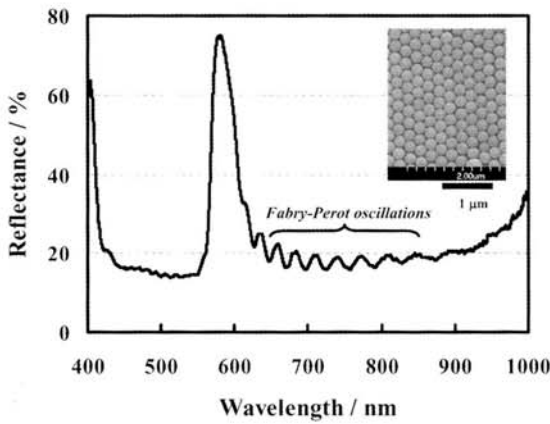


図3 Dip Coating にて作製したポリスチレンコロイドフォトリック結晶薄膜のSEM像および光学反射スペクトル

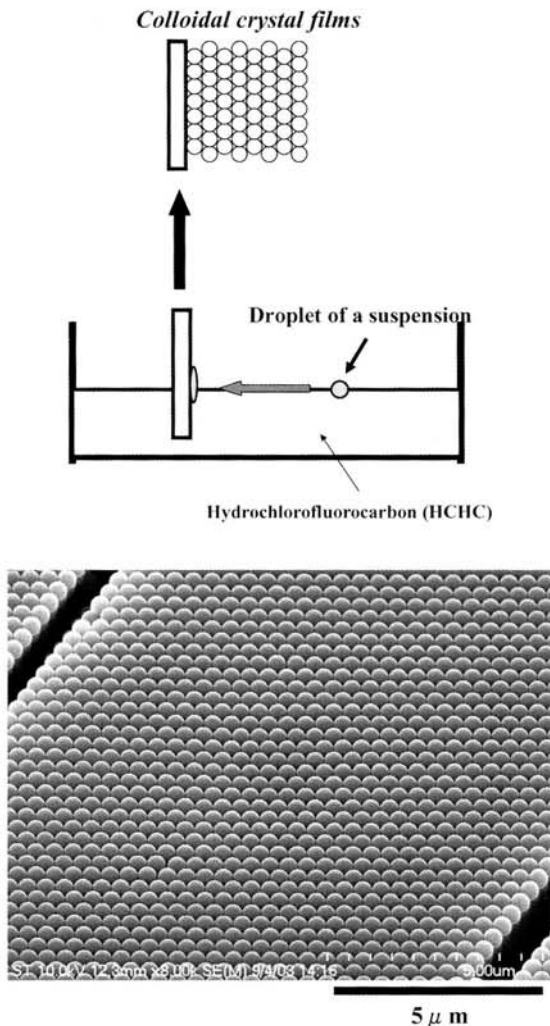


図4 フッ素系溶媒を用いたポリスチレンコロイドフォトリック結晶薄膜の作製方法およびそのSEM像

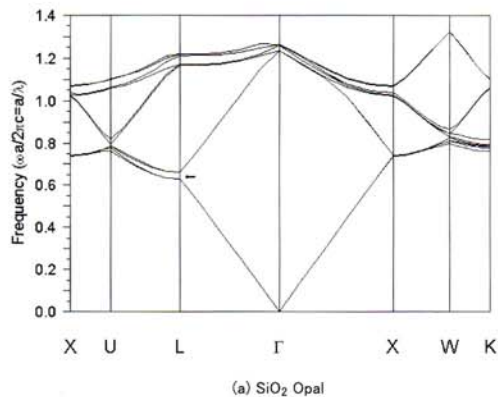
した状態で存在している可能性が考えられる。その結果、特別な雰囲気制御をせずとも欠陥密度の低いコロイド結晶薄膜が迅速に得られるものと考えられる。さらに、この方法を用いれば、異なる粒径、異なる屈折率の微粒子を基板の表裏に同時に作製することが可能となり、ユニークな光学特性を有する試料を簡便に得ることができる¹⁹⁾。

3. コロイド結晶を鋳型として用いる

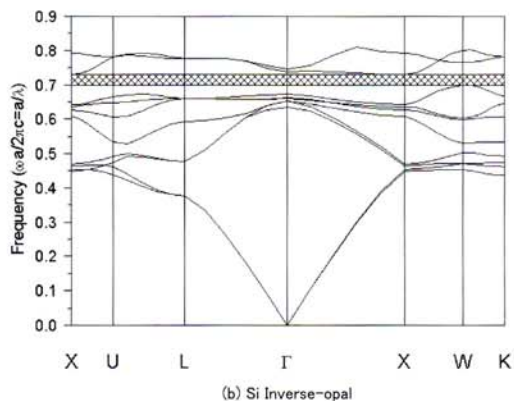
コロイド結晶、いわゆる Opal は、微粒子材料-空気が周期的に配列した構造体であることから、その空隙部に別の物質を導入・固定化し、続いて元の粒子を取り去れば規則的に空隙が配列した多孔質体を得ることができる。これは Inverse-Opal と呼ばれる。Opal 構造では基本的に完全 PBG は開かないが、Inverse-Opal 構造では屈折率の大きな材料の導入により、屈折率コントラストの大きい周期構造体を得ることが可能となり、完全 PBG が開くことが理論的に予測されている²⁰⁾。実際にバンド計算してみると、図5に示すように Si Inverse-opal からは SiO₂ Opal では見られない完全 PBG が現れることがわかる(網掛け部)。そして近年、Norris および他のグループにより、シリコン Inverse-opal による完全 PBG が実証された^{17),21)}。これはまず、シリコン wafer 上に SiO₂ 微粒子を規則配列させた Opal 構造を作製し、その SiO₂ 微粒子の隙間を気相成長法(CVD)によりシリコンで埋める。その後、SiO₂ 微粒子をフッ酸にてエッチング除去し、屈折率コントラストとの大きい Inverse-opal を得るというものである。本構造体からは理論通りの光学特性が観測され、これらの研究成果によりコロイドフォトリック結晶の新たな道が拓かれ、様々な光デバイスへの応用が期待されている。

4. コロイド結晶内に欠陥を導入する

コロイド結晶を光デバイスへ応用する際のもう一つの大きな障害として、結晶内部への欠陥導入が困難である、という問題がある。もし、結晶内に欠陥構造を意図的に導入することができれば、光導波路などへの応用が考えられ、デバイス応用の幅は格段に広がる。この課題に対し Braun らのグループは、超短パルスレーザーによる2光子吸収プロセスを利用し、コロイド結晶内部に充填した光感光性ポリマーを局部的に光重合させることにより、結晶内部への欠陥導入に成功した^{22),23)}。そのプロセスを図6に示す。まず、沈殿法により SiO₂ 微粒子のコロイド結晶を作製し、その後、微粒子の隙間に光感光性モノマーを導入する。次に、



(a) SiO₂ Opal



(b) Si Inverse-opal

図5 SiO₂ Opal ($n=1.46$)および(b) Si Inverse-opal ($n_{Si}=3.97$)のバンド計算結果 Si Inverse-opal では完全 PBG が現れる (網掛け部)

フェムト秒レーザーをスキャンして目的部のみを光重合させ、その後、レーザー未照射部を溶剤にて除去する。続いて色素を導入し、レーザー・スキャン Confocal Microscopy により観察した結果、目的通りの欠陥が形成されていることが確認された (図6)。本結果は、コロイド結晶が光デバイスに応用できる可能性を示唆するものであり、今後のさらなる発展が期待される。

5. コロイド結晶でデバイスをつくる

コロイド結晶は、その規則配列構造からそれ自身で大変興味深い光学特性を示すが、この結晶内部に光・熱・電場などの外場に応答する機能性材料を導入することにより、その光学特性をさらに魅力的にすることができる。例えば、大きな光学異方性と電場に対する高い感受率を有する液晶材料を Opal または Inverse-opal の空隙部に導入すれば、電場でストップバンドを制御できる電圧応答型光デバイスが得られる^{24),25)}。また、外部環境の変化に対応して構造が変化するような特殊な Hydrogel を用いれば、センシングデバイス

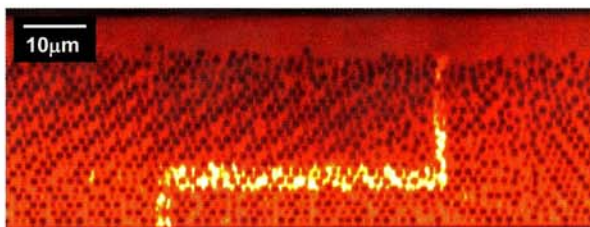
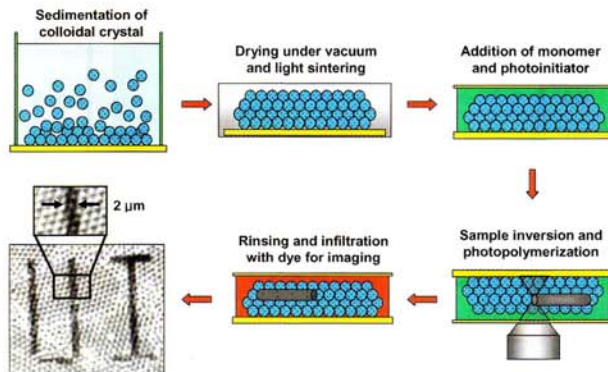


図6 フェムト秒レーザーによるコロイドフォトニック結晶内部への欠陥導入

としての応用が可能となる^{26)~29)}。その他、レーザー発振³⁰⁾などの報告もあり、様々な機能性フォトニック結晶が実証されている。これらは、コロイドフォトニック結晶が魅力的な光デバイス作製に有望であることを示している。

6. コロイド結晶の今後の展望

この約10年、コロイド結晶をフォトニック結晶として用いる研究はかなり進展した。今後、この研究分野がさらに発展するためには、下記のブレークスルーが必要であろう。一つは、高屈折率微粒子の作製技術確立である。現状、コロイドフォトニック結晶に用いられる微粒子は、SiO₂とポリスチレンやPMMAなどの高分子球に限られている。その理由は、高度にサイズの揃った真球状微粒子を大量に合成する技術が確立されているためである (SiO₂; Stöber 法³¹⁾)。しかしながら、本微粒子の屈折率はたかだか1.5であり、完全 PBG に必要な大きな屈折率コントラスト ($\Delta n \geq \sim 3$) を直接得ることはできない。もし、化合物半導体などの高屈折率微粒子が効率的に再現性良く合成することが可能となれば、コロイド結晶の用途は大きく広がるであろう。

もう一つは、結晶構造の多様性である。自己組織化コロイド結晶は、熱力学的に FCC 構造 (long-range の静電的反発力下においては BCC 構造も可能) を取る

が、理論上これらの構造では完全 PBG は開かない。しかし、ダイヤモンド構造や閃亜鉛鉱型構造などの構造を得ることができれば、屈折率コントラストが多少小さくても完全 PBG が開く。これを実現するためには、ナノレベルでの精密な材料コントロールが必要である。最近、これに関連した興味深い研究がオランダ Utrecht グループから報告されており³²⁾、彼らは 2 種類の異なる微粒子を用い、その粒子サイズや表面状態をナノレベルで精密に制御することにより、多様な結晶構造を得ることに成功しており、今後のさらなる展開が期待される。

こうした基礎研究を地道に進め、そこから得られた知見を積み重ね、発展させていくことが自己組織化コロイド結晶を光デバイスへ応用するためには不可欠であることは言うまでもないが、やはり、リソグラフィ技術の代替として本結晶をデバイスへ応用していくためには、現状抱えている問題点がどのように、そして、どの程度デバイスの光学特性に影響を及ぼすかを定量的に明らかにしていくことが必須であり、それにより自己組織化コロイド結晶のフォトニクス材料としての本当のメリットが見えてくるであろう。

謝 辞 本解説にて紹介した研究成果の一部は、筆者らと共同で研究を進めている米国イリノイ大学 Prof. Paul. V. Braun グループの成果です。研究データを快く提供してくださいましたことに、この場を借りて感謝申し上げます。また、バンド計算は物質・材料研究機構 澤田勉研究員ならびに今須淳子氏のご協力のもと作成しました。心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Ohtaka, *Phys. Rev. B*, **19**, 5057-67 (1979).
- 2) E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059-62 (1987).
- 3) S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486-89 (1987).
- 4) S. Kawakami, *Electron. Lett.*, **33**, 1260-61 (1997).
- 5) G. Feiertag, W. Ehrfeld, H. Freimuth, H. Kolbe, H. Lehr, M. Schmidt, M.M. Sigalas, C.M. Soukoulis, G. Kiriakidis, T. Pedersen, J. Kuhl and W. Koenig, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1441-43 (1997).
- 6) S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto and A. Chutinan, *Science*, **289**, 604-06 (2000).
- 7) M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning and A.J. Turberfield, *Nature*, **404**, 53-56 (2000).
- 8) A.M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege and E.L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, 1850-53 (2002).
- 9) K. Aoki, H.T. Miyazaki, H. Hirayama, K. Inoshita, T. Baba, K. Sakoda, N. Shinya and Y. Aoyagi, *Nat. Mater.*, **2**, 117-21 (2003).
- 10) A.P. Philipse, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1371 (1989).
- 11) O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo and A.M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447-48 (1997).
- 12) H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J. Moya, J. Requena, A. Mifsud and V. Fornes, *Adv. Mater.*, **10**, 480-83 (1998).
- 13) Yu.A. Vlasov, N. Yao and D.J. Norris, *Adv. Mater.*, **11**, 165-69 (1999).
- 14) P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang and V.L. Colvin,

Chem. Mater., **11**, 2132-40 (1999).

- 15) S.H. Park and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1045-48 (1998).
- 16) A. van Blaaderen, R. Ruel and P. Wiltzius, *Nature*, **385**, 321-24 (1997).
- 17) Yu.A. Vlasov, X.Z. Bo, J.C. Sturm and D.J. Norris, *Nature*, **414**, 289-93 (2001).
- 18) Zhong-Ze Gu, A. Fujishima and O. Sato, *Chem. Mater.*, **14**, 760-65 (2002).
- 19) S. Takeda, P.V. Braun and P. Wiltzius, submitted.
- 20) K. Busch and S. John, *Phys. Rev. E*, **58**, 3896-3908 (1998).
- 21) A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader and H.M. van Driel, *Nature*, **405**, 437-40 (2000).
- 22) W.M. Lee, S.A. Pruzinsky and P.V. Braun, *Adv. Mater.*, **14**, 271-74 (2002).
- 23) S.A. Pruzinsky and P.V. Braun, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1195-2004 (2005).
- 24) K. Yoshino, S. Satoh, Y. Shimoda, K. Kawagishi, K. Nakayama and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **38**, L961-63 (1999).
- 25) P. Mach, P. Wiltzius, M. Megens, D.A. Weitz, Keng-hui Lin, T.C. Lubensky and A.G. Yodh, *Phys. Rev. E*, **65**, 0317201-0317203 (2002).
- 26) J.H. Holtz and S.A. Asher, *Nature*, **389**, 829-32 (1997).
- 27) Y. Takeoka and M. Watanabe, *Adv. Mater.*, **15**, 199-201 (2003).
- 28) H. Fudouzi and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **15**, 892-96 (2003).
- 29) Y.-J. Lee and P.V. Braun, *Adv. Mater.*, **15**, 563-66 (2003).
- 30) K. Yoshino, S. Tatsuhara, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A. Zakhidov and Z.V. Vardeny, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2590-92 (1999).
- 31) W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- 32) M.E. Leunissen, C.G. Christova, A.P. Hynninen, C.P. Royall, A.I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij and A. van Blaaderen, *Nature*, **437**, 235-40 (2005).

筆者紹介

Pierre Wiltzius

1981年 Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ)にて Ph.D. 取得。1984～2001年 Bell Laboratories (Lucent Technologies)に勤務し、Semiconductor Physics Researchの Directorを務める。2001年9月より、米国イリノイ大学 Beckman Instituteの Director および Materials Science & Engineering & Physics Departmentsの



Professorに就任、現在に至る。American Physical Societyの Fellow。専門は、Soft-condensed matter, Colloidal self-assembly, Photonic crystals and Micro-photonics。

[連絡先] 405 North Mathews Ave. Urbana, IL 61801, USA
University of Illinois at Urbana-Champaign
E-mail: wiltzius@uiuc.edu

竹田 諭司 (たけだ さとし)

1992年京大物理学研究科修士了、同年旭硝子(株)入社。ガラス表面・機能性薄膜コーティングの研究開発に従事し、現在に至る。2002～2004年米国イリノイ大学博士研究員。自己組織化コロイド結晶&レーザー干渉露光によるフォトニクス結晶の研究に携わる。工学博士。



[連絡先] 〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 旭硝子(株)中央研究所
E-mail: satoshi-takeda@agc.co.jp