

# コロイド結晶膜の作製

顧 忠沢

## 1. はじめに

オパールを知らない人は少ないだろう。古くからオパールは装飾品として使われており、その不思議な虹色が人々を魅了してきた。しかし、その発色のメカニズムを知っている人はおそらくそう多くないと思う。オパールの発色は普通の花や服などの発色と違い、色素の吸収に由来するものではなく、光の波長と同じオーダーでの物理的な周期構造による光の回折や散乱に由来するものである。電子顕微鏡でオパールをのぞいてみれば、数百ナノメートルオーダーで周期的な構造が観察できる<sup>1)</sup>。実は、オパールは自然で生成した粒径の揃ったシリカ粒子が沈殿することによって形成されたものである。その沈殿の過程で、粒子が自己集合化し、最密充填の結晶構造を形成する。オパール中での粒子間距離はちょうど波長と同じオーダーであるため、周期構造により光が回折され、色を呈する。実際に、オパールをよく観察すれば、その色と花の色の違いがすぐにわかる。オパールの色は見る角度によって変わっているからだ。オパールのような、構造による光の散乱や回折などに由来する発色は生物にも見られる。たとえば、熱帯雨林に生息しているモルフォ蝶の魅力的な青色は翅の鱗粉にある微細な周期構造によるのもである<sup>2)</sup>。これらの発色は構造的発色と呼ばれている。最近、構造的発色はフォトニック結晶との関連から注目され、盛んに研究が行われている<sup>3-7)</sup>。

## 2. フォトニック結晶としてのコロイド結晶

フォトニック結晶の概念は 1987 年アメリカカリフォルニア大学の E. Yablonovitch とカナダトロント大学の S. John によって確立された<sup>8,9)</sup>。フォトニック結晶はオパールのような誘電率の異なる複数の物質が周期的に配列した構造を有する結晶である。フォトニック結晶中では、光の伝播が禁止されるフォトニックバンドギャップと呼ばれる領域がある。本来フォトニックバンドギャップは三次元のすべての方向に対して光の伝播が禁止される場合をさすが、ある方向のみの光の伝播の抑制であるストップバンドも興味深い現象である。こうしたフォトニック結晶は、その特異な光学特性を利用して光の閉じ込め、レーザー発振、スーパープリズムなどへの応用が期待されている。

フォトニック結晶の研究で一番重要なのは、数百ナノメートルオーダーでの三次元周期構造の作製である。今まで、微細加工、ホログラフィ、自己集合などの作製法が開発されてきた<sup>3)</sup>。そのうち、コロイド粒子の自己集合法は容易に三次元フォトニック結晶を作製できる方法として注目されている。コロイド粒子の自己集合により作製したものは自然で形成されたオパールと基本的に同じ構造をとっているため、人工オパールあるいはコロイド結晶と呼ばれている。作製法として最も簡単なものは、単分散粒子を溶媒に分散し、重力を利用して粒子を沈殿

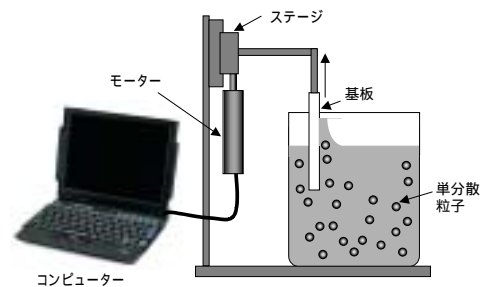


図 1：基板の引き上げによるコロイド結晶膜の作製。

させ、結晶膜を作製するものである。しかし、この方法で作製した結晶の膜質の保証は難しい。比重大き粒子の沈殿は非常に遅いという欠点がある。これらの短所を改善するため、多くの研究グループが新しいコロイド結晶膜の作製に取り組んでおり、現在、引き上げ法<sup>10)</sup>、毛管法<sup>11)</sup>、電気泳動法<sup>12)</sup>、溶液流動法などが開発されている<sup>13)</sup>。ここでは我々が最近開発した基板の引き上げ法による高品質なコロイド結晶膜の作製法を紹介する。

## 3. 単分散粒子の自己集合

作製方法としては、まず、粒径の揃ったポリスチレン粒子を水に均一に分散し、その溶液に基板を垂直に浸す。次に、基板を機械的に引き上げることによって膜を作製する(図 1)<sup>10)</sup>。引き上げ装置は自作のものである。ステージにモーターを装着してステージを上下に移動させる仕組みである。ステージの移動速度は毎秒数百ナノメートルから数十マイクロメートルまでコンピューターで精密に制御する。質の高いコロイド結晶膜を作製するため、基板表面の親水性処理が必要である。ガラス基板を使うとき、一般に基板を濃硫酸で一日浸して、蒸留水で洗う。処理後、基板の水に対する接触角度は 0° になる。

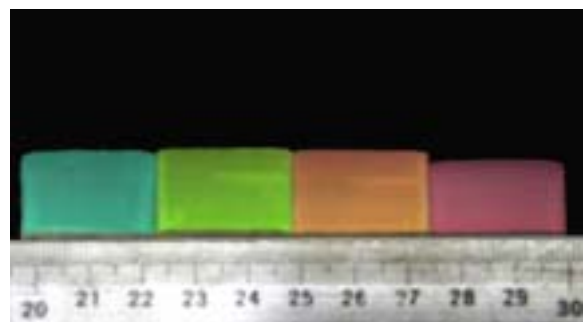


図 2：粒径の異なるポリスチレン粒子を用いて作製したコロイド結晶膜の写真。粒子の粒径は左から 211、233、246 と 263nm。

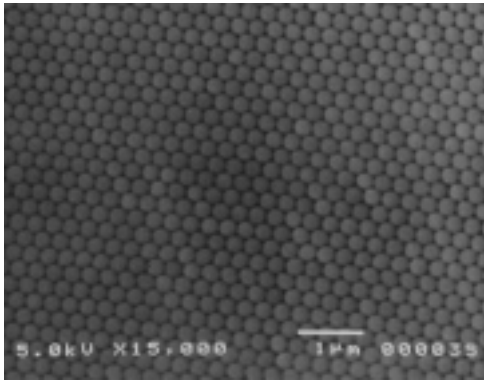


図 3：粒径 288nm のポリスチレン粒子を用いて作製したコロイド結晶膜の電子顕微鏡写真

この方法で作製したオパール膜を図 2 の写真に示した。膜作製に使用するポリスチレン粒子の粒径は 211, 233, 246 と 263nm である。図 2 からわかるように粒子のサイズに関わらず、コロイド結晶膜は数センチメートルにわたって均一な色を呈している。これらの色はコロイド結晶膜のストップバンドに由来するものである。光学特性を透過スペクトルで測定したところ、ピークが観察された。ピークの位置と粒径の関係は Bragg 式を用いて予測した結果と同じである。これらの結果から大きい範囲で質の高いコロイド結晶膜が得られていることがわかった。コロイド結晶膜のマイクロ構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。その写真は図 3 に示している。SEM 上面写真 (図 3) からポリスチレン粒子が六角形周期構造を形成していることがわかった。さらに、断面の写真 (図 4) から、粒子は基板から膜の表面まで周期配列していることが観察され、粒子が三次元的に最密充填構造を形成していることがわかった。また、SEM の観察で観察場所を変えても、粒子の配列方向が変わらないことから、大きい範囲で単結晶膜を形成していることがわかった。

本方法は高い質を有する膜を作製できるだけではなく、膜の厚さが溶液中の粒子の濃度や、基板の引き上げ速度で容易に制御できるという特徴をもつ。図 4 は異なる粒子濃度と引き上げ速度で作製したコロイド結晶膜の断面図である。1 層から 31 層までの粒子膜を一回の引き上げで作製できる。

#### 4. コロイド結晶のパターニング

上述したように、コロイド結晶膜を作製する際、基板を親水化処理する。この理由は水と基板の界面での毛管力の働きにある。親水性の基板を用いると、基板と水の接触角度が  $90^\circ$  より小さいため、基板表面の近くで水面が上昇する。このとき、毛管力や水の蒸発に由来する流動力が働き、粒子が整列する。一方、基板が疎水性のとき、水と基板の接触角度は  $90^\circ$  より大きいため、基板表面の水面は下降する。従って、粒子膜を形成するのに必要な力が失われ、粒子が膜を形成できなくなる。このことは、基板の濡れ性が成膜の可否を左右することを示している。言い換えると、基板上で親水性と疎水性のパターンを作ることができれば、コロイド結晶膜のパターニングができると考えられる。

基板の親水、疎水性を制御するため、我々は酸化チタンの

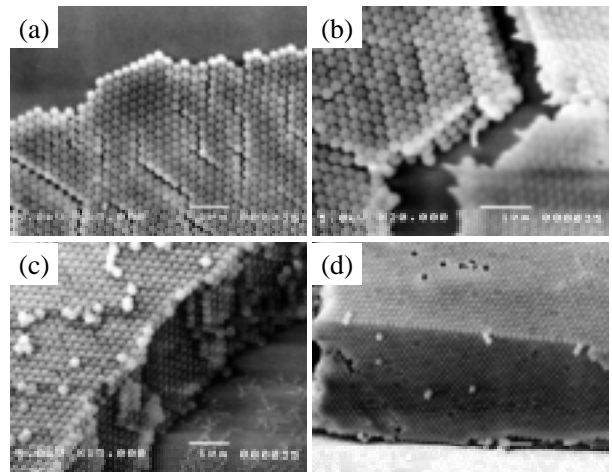


図 4：異なる濃度と引き上げ速度で作製したコロイド結晶膜の断面図。粒子の粒径は 246nm である。(a)粒子濃度：0.8%、引き上げ速度：0.8 $\mu$ m/s、膜厚：1 層、(b)粒子濃度：0.4%、引き上げ速度：0.1 $\mu$ m/s、膜厚：4 層、(c)粒子濃度：1.5%、引き上げ速度：0.2 $\mu$ m/s、膜厚：15 層、(d)粒子濃度：3%引き上げ速度：0.1 $\mu$ m/s、膜厚：31 層。

光触媒効果と光誘起親水効果を利用した<sup>14)</sup>。基板処理としては、まずガラス基板にディップコート法で酸化チタンの膜を作製する。さらに、基板をフッ素化合物で疎水化する。次に、疎水化処理した基板にフォトマスクを通して紫外光を照射し、親水性のパターンを作製する。照射した後、光が当たった部分のフッ素化合物は酸化チタンの光触媒効果によって分解され、親水性に変わり、親水性と疎水性のパターンを形成する (図 5a)。光照射後疎水部分の接触角度は  $100^\circ$  で、親水性の部

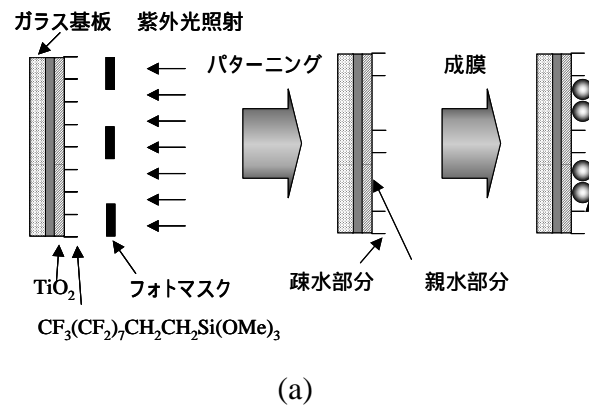


図 5：ガラス基板上でのコロイド結晶膜のパターンの作製。(a)作製方法、(b)コロイド結晶膜の写真。

分の接触角度は  $0^\circ$  である。

このような処理をした基板をコロイド粒子の水分散液に浸し、引き上げ法によってコロイド結晶膜を作製した。図 5b はガラス基板上で魚のパターンを作った後引き上げ法で作製したコロイド結晶膜の写真を示している。コロイド粒子が親水性のところだけに膜を形成し、コロイド結晶膜は基板の親水性パターンと同じ図形を形成することがわかった。

## 5. 混合粒子の自己集合

粒子の自己集合に基づいた周期性構造の作製法では一般に単分散粒子が使用される。粒径が揃わなければ、粒子が周期的に配列しないのはこの分野の一般的な常識である。ところが、我々は最近、異なる粒系の粒子を混合しても、一定の条件を満たせば粒子が周期構造を形成できることを見出した<sup>15)</sup>。

図 6 は単分散粒子及び混合粒子を用いて作製した膜の電子顕微鏡写真である。単分散粒子を用いたときは周期配列が形成される(図 6a)。一方、二種類の粒子を混合すると、粒子膜のマイクロ構造は混合粒子の粒径の比に依存する。具体的には、小さい粒子と大きい粒子の粒径比が 0.5 より大きい場合、基板が引き上げられる際、大きい粒子と小さい粒子が同時に成膜する。このとき、混合粒子が周期構造を形成できないため、アモルファス構造を形成する(図 6b)。粒径比が 0.5 と 0.15 の間である場合は大きい粒子が先に成膜して、次に小さい粒子が成膜する。このとき、大きい粒子と小さい粒子が別々にドメインを形成する(図 6c)。この二つのいずれの場合でも、大きい範囲での周期構造は観察されない。一方、粒径比が 0.15 以下の場合、大きい粒子と小さい粒子の成膜プロセスは粒径比が 0.5 と 0.15 の間の場合と同じであるが、小さい粒子の粒径は大きい粒子が形成した周期構造中の一番小さい隙間より小さいため、小さい粒子が大きい粒子によって形成された膜の外で成膜するのではなく、大きい粒子が形成した膜の隙間を貫通し、その中で凝集する。その結果、図 6d のような周期構造が観察された。

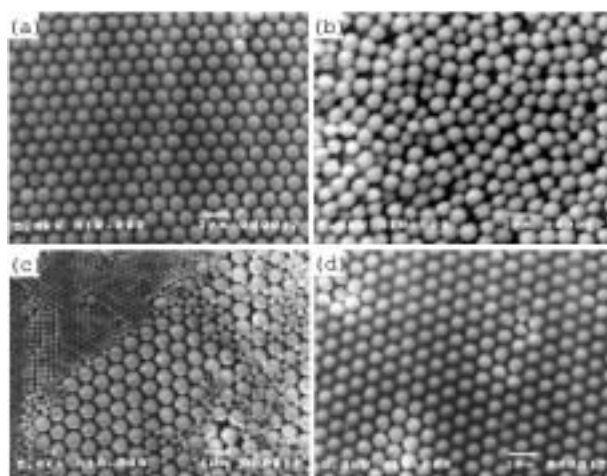


図 6 : (a) 粒径 640nm の単分散粒子を用いて作製した膜の電子顕微鏡写真。(b)-(d) 混合粒子を用いて作製した膜の電子顕微鏡写真。大きい粒子の粒径は 680nm で、小さい粒子の粒径は 580nm(b), 230nm (c) と 48nm (d)。

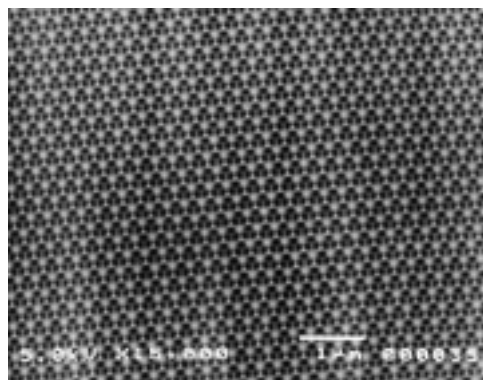


図 7 : 混合粒子の自己集合を利用して作製した逆オパール膜の電子顕微鏡写真。

我々はこの現象を利用して高分子の単分散粒子と酸化物のナノ粒子の混合液を用いて空孔の最密充填構造体:逆オパールを作成した。実験では 288nm のポリスチレン単分散粒子と 6nm のシリカナノ粒子の混合液を用い、親水化したスライドガラス基板を一定の速度で垂直に引き上げることによってポリスチレンとシリカの混合膜を作製した。その後、基板を 450 で焼成することによりポリスチレン粒子を取り除き、シリカの逆オパール膜を作製した。図 7 は作製した膜の SEM 写真である。図 7 中の白い部分はシリカであり、シリカの網に囲まれた部分は空孔である。空孔は六角形の周期構造を形成すること分かった。さらに、SEM の断面写真(図 7)からこのような周期構造は基板から膜の表面まで三次元的に形成していることがわかった。

## 6. おわりに

大面積の三次元周期構造を作製できる引き上げ法、コロイド結晶のパターニング、混合粒子膜について解説した。これらの膜は、フォトニック結晶として使えるだけでなく様々な応用が考えられる。例えば、最近我々はコロイド結晶膜が環境にやさしい色材に応用できることを提案した<sup>15)</sup>。普通の色素と違って環境に優しいシリカや酸化チタンなどを発色原料にすることができるため、コロイド結晶で作った色材は根本的に現代人に悩ませているシックハウス症候群などを解決できると考えている。また、コロイド結晶のナノ表面を利用すれば、色材の色を設計すると同時に、超疎水性や超親水性の表面が得られることがわかっており、新しい応用への展開が期待されている。

### 【参考文献】

1. C. J. Brinker, G. W. Scherer: "Sol-Gel Science," Academic Press (1990)
2. 木下修一, 吉岡伸也: 現代化学, 377, 25 (2002)
3. 小阪英男: 日本物理学会誌, 55, 172 (2000)
4. 川上彰二郎, 大寺康夫, 川嶋貴之: 応用物理, 68, 1335 (1999)
5. 顧忠沢, 佐藤治: 応用物理, 71, 336 (2002)
6. 顧忠沢, 佐藤治, 藤嶋昭: Mater. Stage, 2, 1 (2002)
7. Z.-Z. Gu, S. Hayami, S. Kubo, Q.-B. Meng, Y. Einaga, D. A. Tryk, A. Fujishima, O. Sato: J. Am. Chem. Soc. 123, 175 (2001)
8. E. Yablonoitch: Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987)

9. S. John: Phys. Rev. Lett. 58, 2486 (1987)
10. Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato: Chem. Mater. 14, 760 (2002)
11. Z.-Z. Gu, Q.-B. Meng, S. Hayami, A. Fujishima, O. Sato: J. Appl. Phys. 90, 2042 (2001)
12. M. Trau, D.A. Saville, I.A. Aksay: Langmuir, 13, 6375 (1997)
13. S. H. Park, Y. Xia: Langmuir, 15, 266 (1999)
14. Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato: Angew. Chem. Int. Ed. 41, 2067 (2002)
15. Z.-Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima, O. Sato: Angew. Chem. Int. Ed. in press