

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350107

研究課題名（和文）バルク状コロイドフォトリック結晶の作製法と三次元結晶異方性の利用に関する研究

研究課題名（英文） Research on a fabrication method for bulk colloidal photonic crystals and their utilization of three dimensional crystalline anisotropy

研究代表者

澤田 勉 (SAWADA TSUTOMU)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトリック材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：40354378

研究成果の概要（和文）：せん断配向法により、高配向性のバルク状コロイドフォトリック結晶を作製する方法を開発することに成功した。粒子濃度や粒径を変えることで、格子定数が異なる結晶も作製できた。得られた試料は、粒子の三次元周期配列構造が樹脂により固定された安定な固体であり、切断により、容易に所望の形状に加工できる。さらに、せん断配向時の処理条件に応じて、意外な光学特性が発現する場合が見つかった。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded to develop a method for producing highly oriented bulk colloidal photonic crystals by means of shear-induced process. Crystals with different lattice constants are also produced by changing particle concentration and particle radius. Obtained materials are stable solid where three-dimensional periodic particle arrays are immobilized in a plastic polymer matrix, and are cut in desired shapes. In addition, depending on the condition of the shearing process, unexpected optical characteristics are found to be manifested in the materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子

## 1. 研究開始当初の背景

本研究開始の原点となったのは、我々が有する、「大面積の薄膜状（0.1mm程度の厚さ）コロイド結晶ゲルの作製技術」であった。これは、比較的作製が容易な多結晶状態のコロイド分散液を出発状態として、意図的な流動によってせん断場を発生させ、その効果によ

って粒子配列の再配向を強制的に起こすものである。しかし、この方法では結晶が厚くなるとせん断場が良好に形成されず、ミリサイズに及ぶような厚い単結晶（バルク結晶）を作ることができないという限界があった。そのようなバルク結晶は世界的にもまだ実現されていなかった。もし、バルク結晶が作

製可能になれば、それから様々な結晶方位の単結晶試料を切り出すことができるようになり、結晶方位の異なる試料の特性を明らかにすることができる。それにより、三次元結晶異方性に依存した、バルク・フォトニック結晶素子の利用の端緒を切り拓くことができると期待された。

## 2. 研究の目的

本研究は、可視域周辺にフォトニックバンドギャップをもつコロイドフォトニック結晶を対象として、バルク素子としての応用を目指した材料を実現するための基盤研究である。本研究の第一の目的は、せん断流動の効果を用いて、湾曲のない大型でバルク状の単結晶を作製する法を、メカニズムの解明を含めて研究し、完成することである。得られた単結晶は、高分子ゲルにより固められたゲル体とする。第二の目的は、バルク単結晶から、任意結晶方位の結晶片を切り出し、基礎的なフォトニック結晶光学特性の異方性を実測により明らかにすることである。

## 3. 研究の方法

当初は、既存の簡易せん断装置を用いて大規模的な実験を行い、その結果を勘案しながら、並行して精密実験のための改良型せん断装置を設計・試作する。改良装置が完成したら、単結晶形成のための精密実験を行い、第一の目的である、バルク状大型単結晶の作製法を研究・完成する。次に、第二の目的（実測による基礎的なフォトニック結晶特性の異方性の解明）を達成するために、改良装置で作製した結晶から種々の結晶方位で試料を切り出し、透過・反射分光測定を中心に光学特性の評価を行ない、理論予測と比較検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 装置

本研究においては、コロイド分散液にせん断処理を施し、高配向性のコロイド結晶を作製することを目指している。そのためのせん断装置の開発を行った。

研究開始当初はリニアスライダをせん断運動のための駆動機構として用いた簡易型のせん断装置で実験を進めた。しかしながら、この方式では、短距離で高い周波数の振動せん断を行うことが難しい。そこで、外部発振

器から交流電圧を入力することで振動運動が可能な振動ステージを駆動機構として用いる方式を採用し、2種類のせん断装置を試作した。

一つは、コンピュータ制御で、振動運動の振幅を精密に制御できるが、駆動力のパワーが小さい小型機であり、他の一つは、精密制御はできないものの、パワーの大きな大型機である。いずれも、直線的振動運動において、振幅と周波数をパラメータとしての運転が可能である。これらの装置を用いて、コロイド分散液を、せん断条件を定量的に変えながら処理を行うことができるようになった。

### (2) コロイド分散液

本研究で対象とするコロイド系は、コロイド粒子が静電反発力で相互作用をすることで粒子同士が非接触でコロイド結晶を形成する系である。そのような系は、高い流動性を有するので、せん断処理による配向が可能であるわけである。

そのような系として、研究開始当初は、それまでも扱っていた、ポリスチレン粒子の水分散液を対象としていた。この系においては、固定化においては、あらかじめ分散液中に溶解させておいたアクリルアミド系のモノマーを重合することにより、コロイド結晶全体を、半固体の高分子ゲルとなす。すなわち、これによって、高分子ハイドロゲルのマトリックス中にコロイド結晶が固定化されることになる。結果として得られるコロイド結晶には、水が含有されるため、実用上問題があった。

ところが、本研究を進めるうちに、非水系のコロイド結晶が得られる系が見つかった。それは、アクリレート系のモノマー液に、シリカ粒子を分散させたコロイド系である。この系では、モノマーの重合により、水を含まない完全に固体の材料が得られる。せん断処理に対する配向特性を予備的に調べたところ、水/ポリスチレン粒子系と同様に、敏感に配向現象が起こることが確認された。また、粒子濃度を変えて、かなり低い粒子濃度の範囲まで、結晶化が起こることが確認された。図1は、コロイド結晶化が起こっていることを示す反射スペクトルにおける Bragg ピーク波長の粒子濃度依存性を示している。

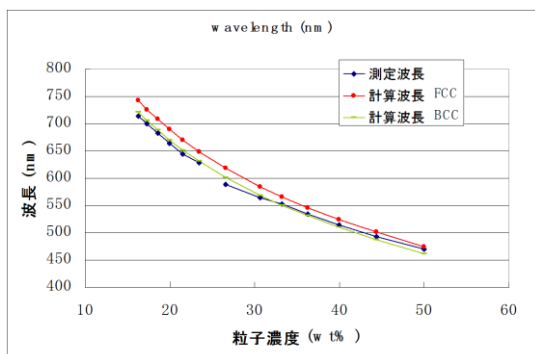


図1 アクリレート/シリカ系のBragg 波長の粒子濃度依存性

粒子が分散液中で離れた状態でコロイド結晶を形成していることを仮定して計算から求めたピーク波長と、実測のピーク波長が良い一致をしめしており、水/ポリスチレン系と同様な扱いが可能であることを示唆している。これに基づき、本研究の対象コロイド系を、アクリレート/シリカ系に切り替えることにした。以下、コロイド分散液とは、アクリレート/シリカ系の分散液を指すものとする。

### (3) せん断による配向の確認とパラメータ依存性

コロイド分散液をせん断処理した試料（固化前）の透過スペクトルを測定すると、せん断の基盤面に配向した格子面による Bragg 反射波長の透過率が特異的に下がり、ディップ (dip) を形成する。このディップの深さが深いほど、配向度が高いとみなせる。このディップにおける透過率を指標として、上記の小型装置を用いて、振動せん断のパラメータである、周波数と振幅の影響を調べた。

その結果、図2に示すような依存性を得た。

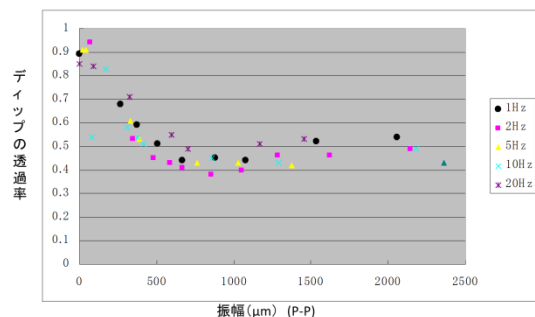


図2 配向度のせん断パラメータ依存性

この意味するところは、配向度は周波数には鈍化であるが、振幅には敏感であり、ある程度以上の振幅では飽和するというのである。これを基礎データとして、大型装置を用いて、配向コロイド結晶の作製に取り組んだ。

### (4) 試料回収に伴う問題点

上記(2)に記載した装置の完成と、(3)に記載したせん断パラメータの効果の解明により、せん断配向によるコロイド結晶の作製は、ほぼ約束されたと思われたが、現実問題として、試料の回収に伴う問題点があった。それは、せん断を加える基盤として用いるガラス板と試料との接着の問題である。せん断処理後に分散液を重合して固化させるのであるが、それによって、試料とガラス板が強固に接着してしまい、試料回収が困難となった。これは、テクニカルな問題であるが、試料の詳細な評価と、切断による加工のためには、解決が不可欠である。これを解決するために、基板の材質の変更、表面への撥液剤の塗布等、様々な対策を検討し、その結果、良好に試料回収ができるようになった。

### (5) 達成された成果と残された課題

本研究の結果として、せん断配向によって、ミリサイズの厚さの、バルク状と云いえる配向体を作製できるようになった。粒子濃度や粒径を変えることで、格子定数が異なる（よって、フォトニックバンドが異なる）コロイドフォトニック結晶も実際に作製できている。一方で、上記の試料回収の問題の解決に、予想外の時間が掛かったため、結晶片の切り出しによる異方性評価という、本研究の第二目的に手が届かなかった。しかしながら、バルク状試料の作製が可能になったので、今後、第二目的に掲げた研究進展がありうると考える。さらに、処理条件に応じて、意外な光学特性が発現する場合が見つかった。これに関しては、現時点で特許出願準備を進めているところである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 8 件)

①S. Yamamoto, T. Sawada and T. Kanai, Wide Spectral Tuning of Gel-immobilized Colloidal Crystals Preserving High Uniformity, CHEMISTRY LETTERS, 査読有, Vol. 41, 2012, 495-497

DOI: 10.1246/cl.2012.495

②K. Yoshizawa, S. Onda, T. Sawada, J. Yamanaka, Formation of Stripe Patterns in Charged Colloids during Unidirectional Crystallization in the Presence of Impurity Particles, CHEMISTRY LETTERS, 査読有, Vol.41, 2012, 322-324

DOI: 10.1246/cl.2012.495

③S. Furumi, T. Kanai, T. Sawada, Widely tunable lasing in a colloidal crystal gel film permanently stabilized by an ionic liquid, ADVANCED MATERIALS, 査読有, Vol.23, 2011, 3815-3820

DOI: 10.1002/adma.201101825

④ T. Kanai, S. Yamamoto, T. Sawada, Swelling of Gel-Immobilized Colloidal Photonic Crystals in Ionic Liquids, MACROMOLECULES, 査読有, Vol.44, 2011, 5865-5867

DOI: 10.1021/ma200850m

〔学会発表〕(計5件)

①澤田勉、川中智司、内田文生、山中淳平、均質な構造色を示す大型の樹脂固定配向コロイド結晶、日本化学会第93春季年会、2013年03月22日～2013年03月25日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

②澤田勉、荷電コロイド結晶で観察された奇妙な粒子配列パターン、「結晶成長の数理」第7回研究会、2012年12月25日～2012年12月26日、学習院大学

③澤田勉、せん断配向コロイド結晶の材料応用、第41回結晶成長国内会議、2011年11月3日、つくば国際会議場

④澤田勉、微粒子の周期配列体「コロイドフォトニック結晶」の作製技術、徳島化学工学懇話会、2010年6月18日、徳島大学工業会館

⑤澤田勉、荷電コロイド系の結晶化とせん断配向、日本物理学会2009年秋季大会、2009年9月28日、熊本大学黒髪キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

澤田 勉 (SAWADA TSUTOMU)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：40354378

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし