

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760529

研究課題名(和文) 錐形粒子集積体アレイを用いた新規光学素子の作製

研究課題名(英文) Optical devices using pyramidal assemblies of particles

研究代表者

瀬川 浩代 (SEGAWA HIROYO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：90325697

研究成果の概要(和文)：

様々な形状の三次元周期構造体をテンプレートとし、テンプレートと球状粒子間に働く毛管力を制御することによって周期性を有する粒子集積体の作製を行った。粒子が錐形構造体の下部に充填された周期構造体の作製に成功した。乾燥過程を観察することによって、粒子の充填が頂部から起こることを明らかにした。粒径の揃った酸化物粒子を用いて作製した、錐形粒子集積体はフォトニック結晶由来のストップバンドが観測された。

研究成果の概要(英文)：

Pyramidal assemblies of polystyrene (PS) or SiO₂ particles were fabricated by micromolding underneath top-gathering pillar arrays, and their optical properties were investigated. The transmittance and reflectance spectra of the assemblies composed of PS particles showed a dip and a peak, which corresponded to a Bragg reflection

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：力学・電子・電磁・光・熱物性

1. 研究開始当初の背景

粒径の揃った球状粒子が規則的に周期配列した粒子集積体はコロイド結晶とも呼ばれ、ある波長域の光を透過させないフォトニックバンドギャップを有するフォトニック結晶としての特性や色素なしに発色する構造色の発現などの様々な光機能性を有することが知られており、様々な分野での応用が期待されている。このような粒子集積体は様々な方法で作製されており、特に粒子間に

働く毛管力や移流集積現象を積極的に利用することで大面積の周期構造体を作製することが可能である。しかしながら、これらの現象を用いた粒子集積体では部分的にはドメインが多く存在しており、全面に同一の方向性を付与することは難しい。また、集積される粒子としては均一な粒径を有することが重要であるが、均一なサイズを有する粒子としてはシリカやポリスチレンしかなく、均一のサイズを持つ機能性粒子を作製する技術

は十分に確立していない。

一方、これまで申請者は、光感应性有機-無機ハイブリッド材料を対象にフォトリソグラフィを用いてピラーが二次元周期配列した構造体を作製してきた。ゾル-ゲル法によって作製した1~20 μm 程度の所望の厚さを有する光感应性有機-無機ハイブリッド膜に対して、紫外線やレーザー光を露光し光重合させた後、未露光部を除去することによってサブミクロン~数ミクロンの直径を有するピラー状の周期構造体を得た。ピラーのサイズや隣接ピラー間距離、現像やリンスに用いる溶媒の種類によってはピラー数本ずつのピラー頂部が寄り集まった錐形構造体を作製できることが明らかになった。このような錐形構造体はピラー下部にピラミッド形の空隙を有しており、その空隙を鋳型とすることによってピラミッド形を有する粒子集積体を作製することができると思われる。大面積に同一の方向性を有する粒子集積体を作製することは非常に難しいが、テンプレートを用いて大面積に粒子集積パターンを作製することが可能となるものと思われる。また、ピラミッド形の素子は光共振器や量子ドット発光ダイオードなどの光学素子へと応用できることが知られており、ピラミッド形状を有する粒子集積体を作製することで新規光機能性の発現が期待できる。

2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では、様々な形状の三次元周期構造体をテンプレートとし、テンプレートと球状粒子間に働く毛管力を制御することによって多段階の周期性を有する粒子集積体の作製をするとともに、合成した粒径の揃った酸化物粒子を用いて粒子集積パターンからの新規光機能性の発現を目指した。

3. 研究の方法

多段階の周期性を有するコロイド結晶パターンの作製技術の確立及びそれに伴う新規光機能性の発現を達成するためには、以下の二つの観点からの実験を行った。

[1]コロイド粒子のテンプレートへの集積メカニズムの解明とコロイド結晶パターンの形成

[2]コロイド粒子集積体の光学特性の測定と新規光学特性の発現

[1]では、粒径の揃った粒子を用いて様々な条件で粒子集積体を作製するとともに、溶媒の乾燥過程を *in situ* 観察することによってコロイド粒子がテンプレートに集積される際にどのような力が働いているかを検討した。その検討を踏まえて、粒子配列の揃ったコロイド結晶パターンの作製を目指した。[2]では作製したコロイド結晶パターンを用いた光

学特性の評価を行った。

また、充填用の粒子として粒径のそろった ZnO 粒子の作製を行った。

4. 研究成果

乾燥過程の *in situ* 観察を顕微鏡下で行い、錐形構造体下部に粒子が配列する様子を確認した。粒子を分散する溶媒の種類や粒子サイズを変えることによって比較した。溶媒の蒸気圧や粒子サイズの違いによって溶媒揮発時において、粒子間に働く力の大きさが異なるため、モールドのされやすさに違いが生じることがわかった。図1には作製した錐形粒子集積体アレイの SEM 像を示す。エタノールを粒子の分散溶媒として用いた場合には基板上にモールドされなかった粒子が残っているのに対し、水を溶媒とした場合にきれいに充填されることがわかった。

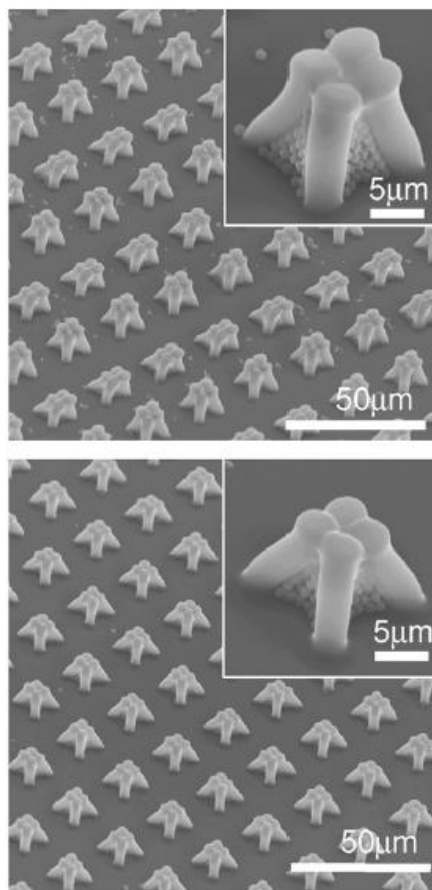


図1 錐形粒子集積体アレイの SEM 像。(上)エタノール(下)水を溶媒にして作製したもの。論文①

さらに、可視光領域での光機能特性を付与するため、直径 212nm、300nm のポリスチレン粒子及び 490nm のシリカ粒子を錐形構造体の下部に充填した。得られた粒子集積体の

光学特性の評価を行ったところ、図2に示すように、212nm、300nmのポリスチレン粒子を充填したものについてはブラッグ反射の式を満たす位置にストップバンドが確認され、フォトニック結晶としての性質を有していることが確認された。これは、錐形構造体下部に集積された粒子が自己組織化によって最密充填されていることを表している。さらには、これら粒子集積体についてFIBを利用して内部構造の観察を行ったところ、錐形構造の頂部にはより多く配列して粒子が充填されることが明らかになった。これにより、粒子は毛管力を利用して、錐形頂部より充填されるものと考えられた。

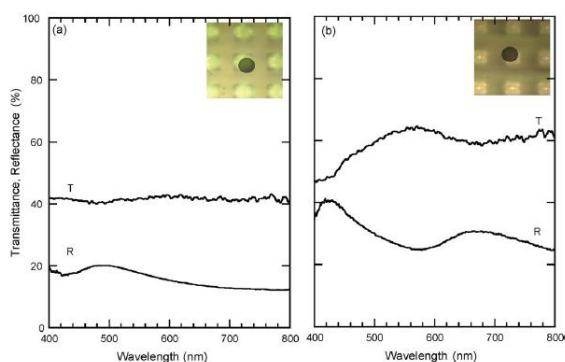


図2 (左)212nm、(右)300nm粒子を用いた錐形粒子集積体の透過率(T)及び反射率(R)スペクトル。論文②

上述のように自己組織化によって最密充填するためには粒径のそろった粒子の形成が重要であると考えられる。そこで、蛍光体としても知られるZnOに注目し、粒径のそろった粒子の作製を目指した。これまで、オリフィスを周期的に振動させ、ゾルを上方に噴霧させ、乾燥、固化することによって粒径のそろったSiO₂や有機-無機ハイブリッド粒子

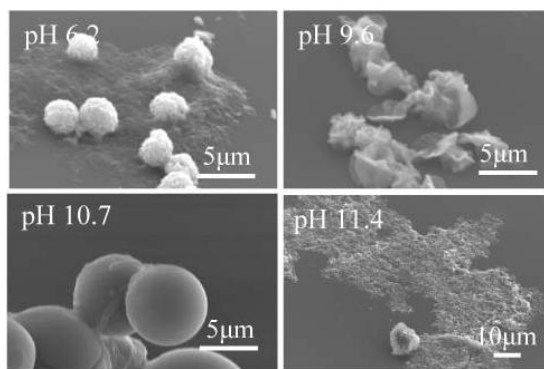


図3 異なるpHの捕集液によって作製したZnO粒子のSEM像

が作製できることがこれまで知られている。

本研究では、このような振動オリフィス法を用いて、ZnO前駆体溶液を噴霧、乾燥、固化させた。得られたZnO粒子のSEM像を図3に示した。これらの粒子は捕集液のpHによって大きく変化した。これはZnOが中性酸化物であるため、捕集液で固化するときの反応が形状制御に非常に重要であることを表している。pH10付近では粒径が約5μm程度で、かつ表面がなめらかな球形の粒子が形成されることが図3よりわかる。ZnOが安定に存在できるpHの捕集液を用いることで、粒径の揃った粒子が得られることが明らかになった。この方法によって得られたZnO粒子は紫外線を当てるとZnO特有の青色及び緑色の蛍光特性を示した。これより、この粒子を用いて粒子集積体アレイを作製すると、発光特性を有する錐形アレイが作製できる可能性を示すことができた。

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2件)

- ① Hiroyo Segawa, Daiki Morishima, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, "Pyramid-shaped assembly of colloidal particles underneath top-gathering pillars" *Materials Science and Engineering B* 173 (2010) 162-167. 査読有
- ② Hiroyo Segawa, Shigeru Tachiki, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, "Effects of particle sizes and dispersion media on micromolding of colloidal silica particles underneath top-gathering pillar patterns" *Materials Science and Engineering B* 161 (2009) 85-90. 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料の光パターンニング」、第10回中国四国支部高分子材料研究会、2010/09/28 愛媛大
- ② 瀬川浩代、「光感応性有機-無機ハイブリッド材料を用いたパターン形成」、第59回高分子討論会、2010/09/15 北大
- ③ 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料のパターン形成と光学応用」、第70回応用物理学会学術講演会、2009/09/08 富山大
- ④ Hiroyo Segawa, "Fine-Patterning of Organic-Inorganic Materials", 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, 2010/06/26 大阪府大
- ⑤ Daiki MORISHIMA, Hiroyo SEGAWA, Tetsuji YANO, Shuichi SHIBATA, "Pyramidal Shaped Assembly of Particles inside Top-Gathering Pillar Array", STAC-3.

2009/06/16 横浜

- ⑥ Wataru MATSUKURA, Hiroyo SEGAWA, Tetsuji YANO, Shuichi SHIBATA, “Synthesis of ZnO microspheres by vibrating orifice technique”, STAC-3. 2009/06/16 横浜

- ⑦ Hiroyo SEGAWA, Shigeru Tachiki, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, “Effects of particle sizes and dispersion media on micromolding of colloidal silica particles underneath top-gathering pillar patterns”, STAC-II. 2008/5/30 横浜

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬川 浩代 (SEGAWA HIROYO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・主任研究員

研究者番号：90325697

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし