

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420707

研究課題名(和文) 発光抑制する電気化学フォトニック結晶の作製

研究課題名(英文) Electrochemical Photonic Crystal with Light Inhibition Ability

研究代表者

松下 祥子 (Matsushita, Sachiko)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：50342853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：光の半導体と呼ばれるフォトニック結晶の光化学反応への応用を念頭に、本研究では、光酸化還元能を持つ酸化チタンによるフルフォトニックバンドギャップ(3次元に完全に光を閉じ込める能力)を有するフォトニック結晶構造の探索を行った。

本研究の成果は大きく3つに分かれる。1) 酸化チタン/電解液で構成されるフルフォトニックバンドギャップを持つ構造体を計算上発見し、2) そのような構造体を作製するために酸化チタンのリソグラフィー技術確立し、3) 実際に構造体を作製し1の計算の正しかったことを実験的に確認した、ことである。

研究成果の概要(英文)：With the application of photonic crystals to the photochemical reaction in mind, this research aims to find a photonic crystal structure having a full photonic band gap (capability of completely confining light in three dimensions) by titanium oxide having photooxidation / reduction capability.

There are three major achievements of this research. 1) Computed discovery of a structure with full photonic band gap composed of titanium oxide / electrolyte solution, 2) Establishment of titanium oxide lithography technology to produce such a structure, 3) And it was confirmed experimentally that the calculation was correct.

研究分野：物理化学

キーワード：フォトニック結晶 電気化学 リソグラフィー 3次元 酸化チタン

### 1. 研究開始当初の背景

フォトニック結晶とは光の波長程度の周期を持つ構造体であり、光を閉じ込めたり鋭角に曲げたりすることができる新材料として多くの注目を集めている。国内でも、世界に最初にフォトニック結晶の理論を立てたとされる大高一雄先生(千葉大)を始め、野田進先生(京大)、馬場俊彦先生(横国大)らが自己クローニング技術などを用いて実験結果を精力的に報告するなど、非常に多くの研究者が盛んに研究を行っている。

球状微粒子の自己集積を利用して作られたインバースオパールもフォトニック結晶の1つである。申請者は世界に先駆けて1997年に酸化チタンのインバースオパールを作製し(Chem. Lett. 1997, 925-926.)その光電気化学反応を報告した(Langmuir 1998, 14, 6441-6447.)その後、国内外でインバースオパールの研究が広がったが、残念なことに光化学反応への応用が広がりきれていない。申請者は広がりが生じない原因の1つとして、完全に光を閉じ込めるフルフォトニックバンドギャップが存在し、かつ化学反応を起こせるフォトニック結晶が存在しないことがあると考えた。

フォトニック結晶は、異なる屈折率を持つ二つ以上の材料で構成される。この屈折率の差が大きければ大きいほどフルフォトニックバンドギャップが形成しやすい。しかし、化学反応が生じるような材料は概して屈折率が小さい。例えば、光を照射することにより酸化・還元を起こせる材料としては、光触媒や太陽電池の材料として名高い酸化チタンが挙げられる。しかし酸化チタンの屈折率は、酸化チタンの結晶系の中で最も高いルチル型でも2.55程度である。酸化チタンの酸化還元反応を利用するとすれば、酸化チタンは電解液内に存在することが重要である。この電解液の屈折率は空気よりも高い1.35程度であるから、両者の差はわずか1.2程度である。この小さな屈折率差では、微粒子の自己集積が作る最密充填構造では、フルフォトニックバンドギャップは開かない。以上より、酸化チタン-電解液を用いた化学反応を起こすことができるフルフォトニックバンドギャップを持つ構造の発見は、これまで困難視されていた。

### 2. 研究の目的

申請者は本問題に取り組み、平面波展開法を用いて、フルフォトニックバンドギャップ(3次元に完全に光を閉じ込める)ならびにコンプリートフォトニックバンドギャップ(平面内で完全に光を閉じ込める)が存在する酸化チタン-電解液フォトニック結晶構造体を計算上発見した。そこで本申請研究では本計算にのっとり、電子ビームリソグラフィーを使用して酸化チタン-電解液フルフォトニックバンドギャップ構造体を実際に作製し、フォトニック結晶の光化学反応への応用

を生み出すことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### a) 材料の波長分散を加味したフォトニックバンド計算

「2. 研究の目的」において“申請者は本問題に取り組み、平面波展開法を用いて、フルフォトニックバンドギャップならびにコンプリートフォトニックバンドギャップが存在する酸化チタン-電解液フォトニック結晶構造体を計算上発見した”と述べたが、この際には材料の波長分散を加味していなかった。

すべての材料は波長によって屈折率が異なる。特に、今回注目している酸化チタンは、結晶軸によっても波長分散が異なる材料である。そこで、本研究では、まずは波長分散を加味したフォトニックバンド図を計算することとした。フォトニック結晶の設計にはBandSOLVE (RSoft Design Group)を用いたフォトニックバンドの計算を行った。

いくつかの主要な構造体を計算したが、特に四角柱が井桁に乗せられたような3次元構造体、すなわちウッドパイル型構造に着目した(図1a)。酸化チタンの屈折率、ならびにウッドパイル構造を構成する酸化チタンロッドの幅と周期を変化させ、空气中・電解液中の環境を仮定して、屈折率1および1.35

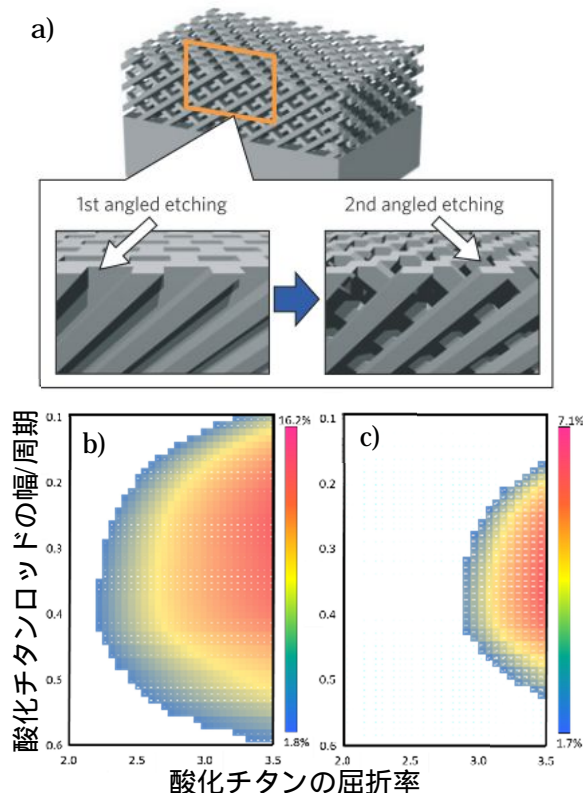


図1 酸化チタンがフルフォトニックバンドギャップ構造体を示すウッドパイル構造体(a)と、本構造体の空气中(屈折率1.0, b)および電解液中(屈折率1.35, c)でのフォトニックバンドギャップ幅。

でバンドギャップ幅を計算した。

#### b) 酸化チタンリソグラフィ技術の確立

その計算の正確さを実験で確認するために、酸化チタンの電子ビームリソグラフィエッチング技術を構築した。具体的には、電子線直接描画と  $SF_6$  ガスを用いた反応性イオンエッチング装置 (Samco RIE-101L) による、酸化チタン、ならびに Nb をドーブした導電性酸化チタン (001)Nb-TiO<sub>2</sub> (Nb = 0.5wt%) 基板へのエッチングを試みた。

なおこの際、(001) を選択したのは、酸化チタン結晶内の屈折率異方性を考慮したためである。

#### c) 光学測定

作製した構造体の光学特性を、顕微赤外分光スペクトル測定により評価した。また、酸化チタン屈折率 2.2/空気屈折率 1.0 で計算したフォトニックバンド図と、その光学特性を比較した。

### 4. 研究成果

#### a) 材料の波長分散を加味したフォトニックバンド計算

計算により、ある屈折率域、あるロッド幅および周期において、空气中 (図 1b) でも電解液中 (図 1c) でもフルフォトニックバンドギャップが出現した。この計算結果が正しい

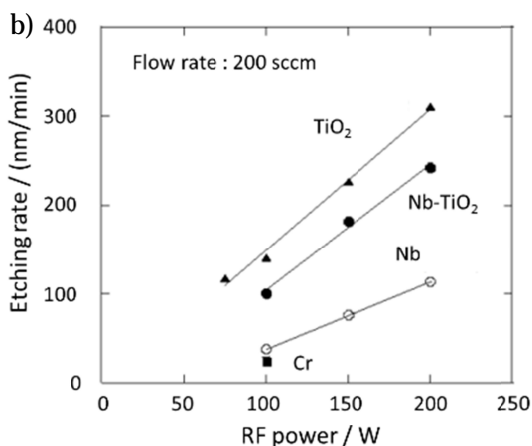
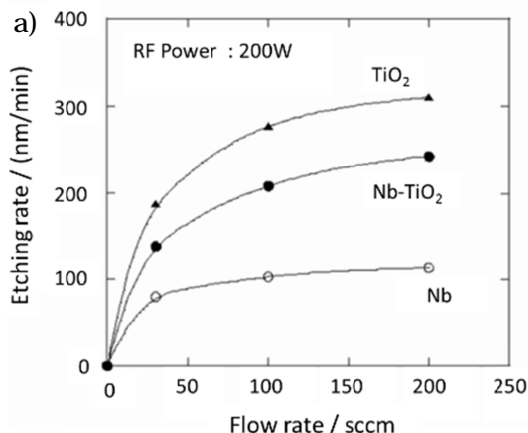


図2 酸化チタン、ニオブ、およびニオブドーブ酸化チタンの  $SF_6$  反応性イオンエッチングにおけるエッチングレートのガス流量依存(a)と RF 出力依存(b)。

かを試すために、空气中においてフルフォトニックバンドギャップを持つ、rod/period = 0.37 の構造体の作製を試みた。

#### b) 酸化チタンリソグラフィ技術の確立

種々の反応性ガスを検討した結果、酸化チタンをエッチングするガスとして、 $SF_6$  ガスが有効であることが分かった。図 2 に TiO<sub>2</sub>、Nb-TiO<sub>2</sub>、Nb のエッチングレートのガス流量 (a) および RF パワー (b) 依存性を示す。Nb-TiO<sub>2</sub> のエッチングレートは TiO<sub>2</sub> のエッチングレートよりも小さいことがわかる。これは、反応生成物であるフッ化ニオブの蒸気圧が低いと考えられる。図 3 に  $SF_6$  プラズマによる Nb-TiO<sub>2</sub> のエッチング例を示す。二段階の傾斜エッチングによりウッドパイル型構造が作成できていること、またエッチング面も平滑であることがわかる。

製作された Nb-TiO<sub>2</sub> 傾斜構造体により、以下に述べるように二次元の光閉じ込めに成功した。3次元の光閉じ込めに必要な 5 周期程度の本構造の形成には、エッチングプラズマ耐性に優れたマスク材料と高密度プラズマ源を導入してエッチング条件を最適化することにより可能になると考えられる。

#### c) 光学測定

図 4 に計算により得られたフォトニックバンド図と、Nb-TiO<sub>2</sub> 傾斜 2 次元構造体の吸光度スペクトルから Nb-TiO<sub>2</sub> 単結晶の吸光度スペクトルを差し引いた、吸光度差スペクトルを示す。計算により得られたフォトニックバンドギャップは光学測定により得られた吸光度差ピークと一致していた。

また、測定波数範囲中に存在する吸光度差ピークは構造体中におけるブラック反射の影響であると考えられる。

以上により、我々の計算が正しかったこと、

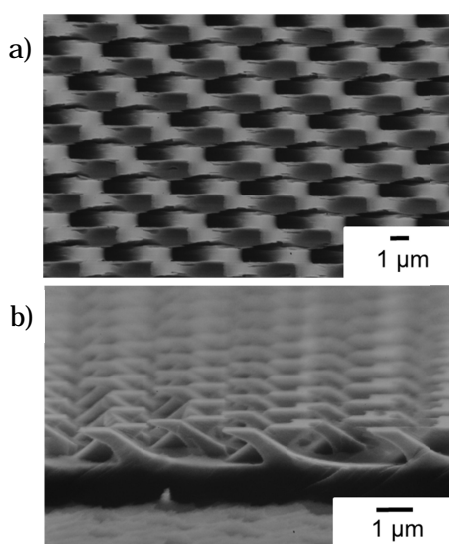


図3 ニオブドーブ酸化チタンの  $SF_6$  反応性イオンエッチングにおける傾斜エッチング後の SEM 像。上面(a)および断面(b)。



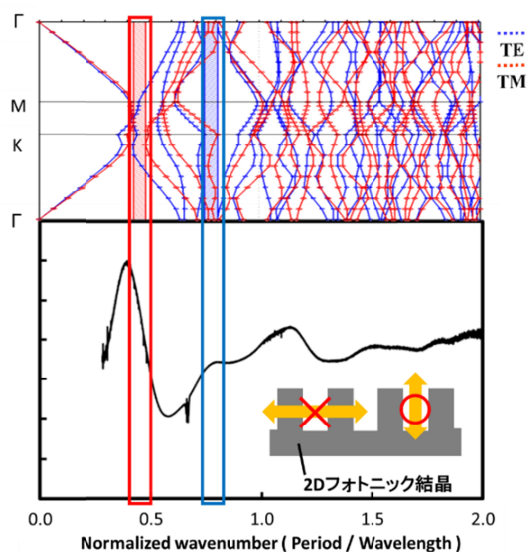


図4 計算されたフォトニックバンド図(上)と測定された差スペクトルの比較(下)

ならびに酸化チタン加工技術の確立ができたことが、本研究の成果であると言える。

今後、深堀エッチング可能な装置を導入できれば、本研究で我々が作り上げた酸化チタンエッチング技術を利用し、完全に光を閉じ込める酸化チタンフォトニック結晶の作製が可能になるだろう。

なお我々の本プロジェクト後半では、3次元構造体の作製をエッチングから自己集積・自己組織化による、より複雑な3次元構造体の作製へと視点を変えて取り組んだ。その結果、カップ状構造体、2量体・3量体・4量体作製などの技術が生み出された。こちらの3次元加工技術も今後精力的に研究を行っていく予定である。

#### 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10件)

1. Tsuyoshi Takahashi, Akihiro Matsutani, Dai Shoji, Kunio Nishioka, Mina Sato, Takayuki Okamoto, Tomotarou Ezaki, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita, "Optical performance of Au hemispheric sub-microstructure on polystyrene quadramer," *Colloids. Surf. A.*, 513 (2017) 51-56.
2. "Metal nanostructures fabricated by the difference of interfacial energy at a dielectric/metal interface," Toshinao Tatsumo, Takayuki Okamoto, Tomotarou Ezaki, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima and Sachiko Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 369-374 (2016).
3. "Calculation and Fabrication of Two-dimensional Complete Photonic

Bandgap Structures composed of Rutile TiO<sub>2</sub> Single Crystals in Air/Liquid," Sachiko Matsushita, Akihiro Matsutani, Yasushi Morii, Daito Kobayashi, Kunio Nishioka, Dai Shoji, Mina Sato, Tetsu Tatsuma, Takumi Sannomiya, Toshihiro Isobe and Akira Nakajima, *J. Mater. Sci.*, 51, 1066-1073 (2016).

4. "Simple fabrication of micro-polygons and micro-honeycombs utilizing thermal deformation of monolayer colloidal crystals during reactive ion etching," Shoya Sano, Kunio Nishioka, Akihiro Matsutani, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita, *Colloid. Surf. A*, 486, 1-5 (2015).
5. "Microfabrication for a polystyrene quadropole by template-assisted self-assembly," Tsuyoshi Takahashi, Akihiro Matsutani, Dai Shoji, Kunio Nishioka, Mina Sato, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita, *Colloid. Surf. A*, 484, 75-80 (2015).
6. "Single-Cell Trapping Using Microwell Arrays Fabricated from Self-Assembled Particle Monolayers," Miho Kawai, Teppei Nogami, Kyohei Takano, Akinori Okumura, Katsuyoshi Nakazato, Masahiko Ikeuchi, Sachiko Matsushita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 603, 248-255 (2014)
7. "Angled Etching of (001) Rutile Nb-TiO<sub>2</sub> Substrate by SF<sub>6</sub> Based Capacitive Coupled Plasma," Akihiro Matsutani, Kunio Nishioka, Mina Sato, Dai Shoji, Daito Kobayashi, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Tetsu Tatsuma, and Sachiko Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 06JF02 (2014).
8. "Pore Size Dependence of Self-Assembled Type Photonic Crystal on Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency utilising Chlorine e6," George Kato, Chie Nishiyama, Takashi Yabuta, Masahiro Miyauchi, Takuya Hashimoto, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita, *J. Porous Mater.*, 21, 165-176 (2014).
9. 松下祥子「ナノ構造体上のプラズモニック金属をいかに取り出すか？」*光化学*, 47, 100-104 (2016).
10. Sachiko Matsushita, "TiO<sub>2</sub> Periodic Structures Fabricated via Top-down and Bottom-up Approaches with a viewpoint of Photonic Crystal," *Electrochemistry* 84, 681-687 (2016).(Award Review)

##### [学会発表](計11件)

1. 阿川 裕晃, 岡本 隆之, 磯部 敏宏, 中島 章, 松下 祥子. カップ状金ナノ構造を用いた近接場光学トラップの検討, 第64回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2017. (パシフィコ横浜)
2. 江崎 智太郎, 松谷 晃宏, 西岡 國生, 庄司 大, 佐藤 美那, 岡本 隆之, 磯部

敏宏, 中島 章, 松下 祥子. Si/SiO<sub>2</sub> 上金ナノ円盤の表面電位の光照射依存およびその構造依存性, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017. (福岡国際会議場)

3. Tomotarou Ezaki, Akihiro Matsutani, Kunio Nishioka, Dai Shoji, Mina Sato, Takayuki Okamoto, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita. Kelvin probe force microscopic images on gold nanodisks with and without light irradiation, The 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016.(Boston)
4. Rafael A. Vilá, Hiroaki Agawa, Takayuki Okamoto, Joshua A. Robinson, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Sachiko Matsushita. Fabrication of Gold Nanopots via Etching Assisted Decoupling, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016. (北海道教育大学旭川校)
5. 阿川 裕晃, Rafael VILA, 岡本 隆之, 磯部 敏宏, 中島 章, 松下 祥子. カップ状金ナノ構造体の深化とそのプラズモニック特性, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016. (北海道教育大学旭川校)
6. 松下 祥子. 界面の持つ機能に着目したナノ材料研究, 電気化学会第 83 回大会, Mar. 2016. (受賞講演)(大阪大学)
7. 江崎 智太郎, 松谷 晃宏, 西岡 國生, 庄司 大, 佐藤 美那, 岡本 隆之, 磯部 敏宏, 中島 章, 松下 祥子. プラズモン共鳴により生じる金属ナノ構造体の表面電位差の測定, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016. (東工大)
8. 龍野俊直, 岡本隆之, 江崎智太郎, 磯部敏宏, 中島章, 松下祥子. シリカ/金属界面エネルギー差を利用したナノカップの作製とそのプラズモンセンシング, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 (東工大)
9. 高橋 毅, 松谷 晃宏, 庄司 大, 西岡 國生, 佐藤 美那, 磯部 敏宏, 中島 章, 松下 祥子. トップダウン・ボトムアップ統合アプローチによるポリスチレン四重極子の作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2015. (東海大学)
10. 龍野俊直, 三宮工, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章. 誘電体/金属界面のエネルギー差を利用した金属ナノ構造体の作製, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015. (鹿児島大学)
11. 小林大斗, 松谷晃宏, 西岡國生, 庄司 大, 佐藤 美那, 磯部敏宏, 中島章, 立間 徹, 松下祥子. 傾斜ドライエッチングを用いた酸化チタンフォトリック結晶の作製と評価, 第 61 回 応用物理学会春季学術講演会, Mar. 2014. (青山学院大学)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rmat.ceram.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松下 祥子 (MATSUSHITA SACHIKO)  
東京工業大学・物質理工学院・准教授  
研究者番号: 50342853

### (2) 研究分担者

松谷 晃宏 (MATSUTANI AKIHIRO)  
東京工業大学・技術部・技術専門員  
研究者番号: 40397047