研究最先端

高品質コロイドフォトニック結晶ゲルフィルムの作製

横浜国立大学大学院　工学研究院

金 井　俊 光

Fabrication of gel-immobilized colloidal crystal films with high optical quality

Toshimitsu Kanai

Faculty of Engineering, Yokohama National University

1．はじめに

単分散のコロイド微粒子は，液体内で自己組織的に3次元の周期配列構造を形成することが知られている。この状態はコロイド微粒子からなる周期配列体，すなわち結晶という意味から，コロイド結晶と呼ばれている[1-10]。コロイド結晶は，微粒子とその周囲の屈折率（誘電率）が異なるためフォトニック結晶[11-13]になり，特に安価で大量生産可能な作製プロセスが期待できることから，フォトニック結晶の実用化材料として注目されている。これまでコロイド結晶を用いたディスプレイ，化学・バイオセンサー，チューナブルフィルター，レーザーなど，様々な応用例が提案されており[14-17]，これらの実用化に向けて，大型単結晶体の簡便な作製プロセスの開発が重要になっている。コロイド結晶の一般的な作製方法として，コロイド分散液を用いて基板上で分散媒を蒸発，乾燥させる，オパール型コロイド結晶の作製方法が広く研究されている[1-5]。いくつかの優れた作製方法が報告されているものの，オパール構造では粒子同士が点接触しているため，用いる粒子の僅かな粒径分布が粒子配列性を乱し，また溶媒の蒸発・乾燥過程でクラックが発生しやすく，特に大型単結晶体の作製は難しい。一方，コロイド微粒子表面に十分な電荷を与えると，微粒子同士が静電反発力により液体内で周期配列することが知られている[6-9]（図1）。この荷電安定型のコロイド結晶は，粒子同士が離れた状態で結晶になるため粒径分布に起因する粒子配列の乱れを緩和でき，大型単結晶体の形成が期待できる。また荷電コロイド結晶では，粒子濃度を変えることにより格子定数を変えることができ，フォトニック結晶としての光学ストップバンド波長を容易に制御できる利点がある。

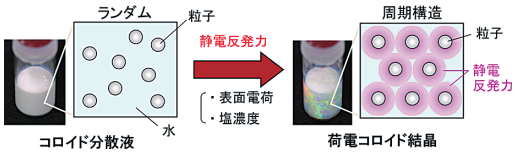

図1　ポリスチレン単分散微粒子水分散液からなる荷電コロイド結晶の写真。微粒子の粒径200 nm，粒子濃度10%。

本稿では，我々が行ってきた荷電コロイド結晶を用いた大面積で高品質なコロイドフォトニック結晶ゲルフィルムの作製について紹介する。我々は，荷電コロイド結晶に特有の流動による結晶方位の配向現象を利用することによ

〒240-8501　神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79－5
横浜国立大学大学院　工学研究院
TEL　045-339-3989
FAX　045-339-3989
E-mail : tkanai@ynu. ac. jp

り，cm^2 サイズで均質な単結晶コロイド結晶を作製できることを見出している[18–20]。特にエアーパルスを駆動力とする流動システムを開発し，これにより流動強度を定量的に制御することが可能となり，再現性良く高品質な結晶を作製することができる[21–23]。さらに流動により得られる高粒子配列を維持したまま高分子ゲルで固定化することに成功しており，高品質なコロイド結晶ゲルフィルムとして利用できることを報告している[24–26]。またコロイド結晶ゲルフィルムの膨潤溶媒としてイオン液体を用いることにより，溶媒の蒸発による不安定性を解決したチューナブルフォトニック結晶となることを見出している[27, 28]。次章より，これらの詳細について紹介する。

2．エアーパルス流動システムによる荷電コロイド結晶の流動誘起単結晶化

図 2（a）に，我々が開発したエアーパルスを駆動力とする流動システムの概略図を示す。本システムは主にエアーコンプレッサー，デジタルパルスレギュレータ（Musashi Engineering 製 ML-606 GX），荷電コロイド結晶を流動させるための平板状キャピラリーセル（内径：高さ 0.1 mm，幅 9 mm，長さ 70 mm）から構成されている。エアーコンプレッサーからの圧縮空気をデジタルパルスレギュレータにより空気圧力（(ΔP）を調節し，荷電コロイド結晶に単パルス的に印加する。圧縮空気により押されたコロイド結晶は平板状キャピラリーセル内を単パルス的に流動する。流動時間は 1 秒以下の極めて短時間である。圧縮空気を駆動力にすることにより，瞬間的に流動を停止できる特徴があり，流動停止後の慣性による遅い流れを抑制することができる。これにより，流動強度を定量的に制御することができる。

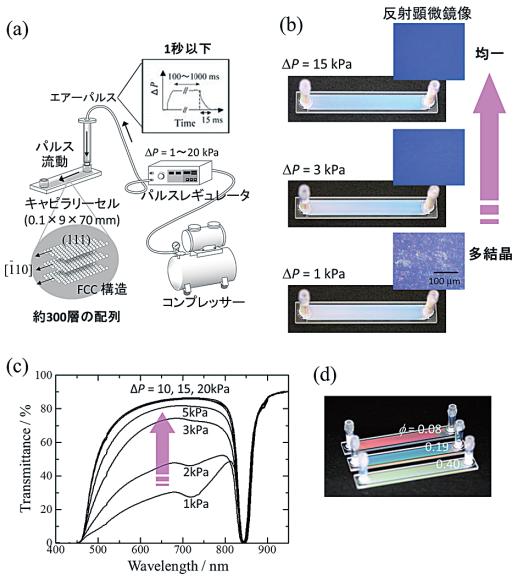

図 2　（a）エアーパルス流動システムの概略図。（b）各作製圧力で流動させた後の試料の写真と反射顕微鏡像。（c）各作製圧力で流動させた後の透過スペクトル。（d）各粒子濃度の均一コロイド結晶。

図 2（b）には，各空気圧力（ΔP）で粒径 200 nm，粒子濃度 10% のポリスチレン単分散微粒子からなる荷電コロイド結晶を流動させた後の写真と反射顕微鏡像を示している。ΔP が小さい場合（$\Delta P = 1$ kPa），セル内の試料に白濁がみられ，顕微鏡像からもわかるように数十 μm オーダーの微結晶体からなる多結晶状態になっている。作製圧力を増加させると，白濁がなくなっていき，微結晶体もみられなくなっていった。そして $\Delta P = 15$ kPa では，セル全体にわたって均一な結晶組織が得られているのがわかる。この変化は，図 2（c）に示す透過スペクトルでは，500–800 nm の波長範囲で表れている。すなわち，$\Delta P = 1$ kPa ではこの波長領域の透過率が 30% 程度であるのに対して，ΔP の増加に伴い透過率は増加し，$\Delta P = 10$ kPa 以上で透過率が 80% 以上の高い値で飽和している。ブラッグ反射条件を検討すると，840 nm にみられる深い不透過ディップ（ストップバンドに対応）は，FCC 構造の(111)面からのブラッグ反射に起因し，この波長よりも短波長側では色々な結晶面からの色々な角度でのブラッグ反射が起こり得る。作製圧力が小さい場合，図 2（b）に示したように試料は微結晶体の集まりであり，各微結晶体から色々なブラッグ反射が

起こる。そのため，この波長領域の光が反射され，低い透過率を示したと考えられる。作製圧力の増加に伴う透過率の上昇は，微結晶体が流動により配向していき，この波長領域でブラッグ反射が起こらなくなったことによると考えらえる。そして $\Delta P = 10$ kPa 以上での飽和挙動は，結晶の配向状態がほぼ単結晶とみなせるほど優れた状態に達した結果であると考えられる。本稿では示さないが，コッセル線解析やイメージング分光測定から，本試料が結晶方位が特定された単結晶性の高い均質な結晶であることが明らかになっている[21]。平板形状のセル内では，コロイド結晶はセル面と平行な面内では流速が等しく，セルの上下面付近で最も流速が遅く，中央部分で最も流速が速い状態で流動することになる。この場合，セル面に平行な等流速面間でせん断力[29–31]が発生する。流速が大きくなるほどこのせん断力が大きくなり，多結晶ドメインが高配向したと考えられる。

本作製方法は，せん断流動という物理現象を利用しているため，コロイド微粒子の材質，粒子濃度，粒径などが異なる場合でも，作製条件を調整することにより，高品質な結晶を得ることができる。例えば，密度や表面状態が大きく異なるシリカ微粒子を用いても，単結晶化に必要な空気圧力を変えることで，ポリスチレン微粒子の場合と同等の高品質結晶を作製することができる[22]。また高粒子濃度の結晶は粘度が高く流動自体が難しくなるが，塩を添加することにより粘度を下げることが可能であり，これにより図2（d）に示すように，様々な粒子濃度において，均一な結晶を作製することができる。得られる結晶の大きさに関しては，単純にセルサイズを大きくすれば更なる大型化が可能である。ただし，厚さ方向を大きくすると，単結晶化に必要なせん断力も大きくなるため限界が生じ得る。一方，面積に関しては，原理上は限界がなく，更なる大面積化は容易であると考えられる。

3．高分子ゲルによる単結晶コロイド結晶の固定化

上述のように，パルス流動により平板状セル内に高品質なコロイド結晶を形成できるが，粒子が水に分散している状態では振動などにより粒子配列が乱れてしまう恐れがある。我々はこの課題に対して，高分子ゲルを用いて粒子配列をゲル網目内に固定化する方法[32–35]を検討した（図3）。具体的には，予めコロイド結晶に水溶性のゲル化剤（モノマー，架橋剤，光重合開始剤）を溶解しておき，流動による単結晶化後，光照射による光重合を均一に行うことにより，単結晶的な粒子配列を維持したままゲル網目内に固定化することを試みた。図3（b）には，ゲル化前後の透過スペクトル変化を示す。ゲル化剤の濃度，光照射時間，光強度などのゲル化条件が適切でない場合，ディップのシフトや新たなディップの出現，透過率の大幅な低下などが起こり，光学的品質を著しく劣化させてしまうが，これらを最適条件で行うと，図のように流動による優れたスペクトル特性をほぼ維持したまま，ゲル固定化することができた。高分子

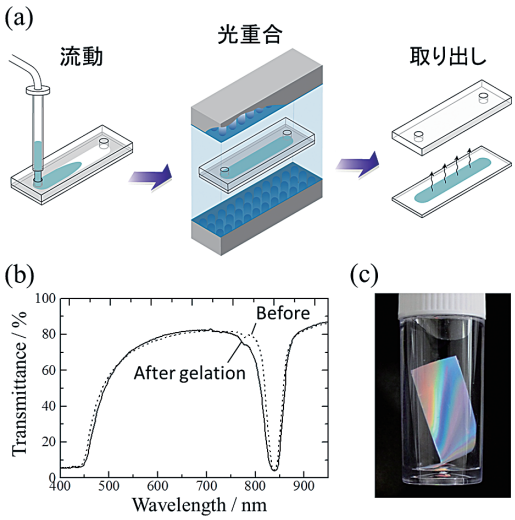

図3　（a）高品質コロイド結晶ゲルフィルムの作製プロセスの概略図。（b）ゲル化前後の透過スペクトル変化。（c）コロイド結晶ゲルフィルムの写真。

ゲルによる粒子配列の固定化はこれまで幾つか報告されているが，我々ほどの大面積で高い光学的品質を維持している例は，ほとんどない。得られたゲル固定コロイド結晶は，図3（c）のようにセルから取り出すことができ，コロイド結晶ゲルフィルムとして扱うこともできる。

4．イオン液体含有チューナブルコロイドフォトニック結晶ゲルフィルム

ゲルは一般的に溶媒を含んで膨潤しており，ゲルの種類によってpH，温度，溶媒の種類などの外部環境変化に応じてゲルの膨潤度が変化する[36,37]。この性質を利用すると，ゲル固定したコロイド結晶では，外部刺激によりコロイド結晶のストップバンド波長を制御することができる。例えば，コロイド結晶ゲルフィルムはゲルの膨潤溶媒として水を含んでいるが，エタノールを添加していくとゲルが収縮しコロイド結晶の格子定数が減少するため，ストップバンド波長が短波長側にシフトする[24]。このことよりゲル固定コロイド結晶は，外部刺激によりストップバンド波長を調整できるチューナブルフォトニック結晶や，外部環境変化をストップバンド波長から計測するセンサーとしての利用が期待されている。しかしながら溶媒が蒸発しゲルが乾燥してしまうと，このような制御は行えず，試料を密閉容器に封入する必要があるなどの不便さがある。

我々は，コロイド結晶ゲルの膨潤溶媒として，室温でほとんど蒸発しないイオン液体が利用できることを見出した[27]。イオン液体はアニオンと有機カチオンとからなる有機塩であり，蒸気圧がほぼゼロである，耐熱性・耐環境性に優れている，高いイオン伝導性を示す，などの特徴から，電池用の電解質や触媒などへの応用が期待されている新素材である[38–41]。我々はイオン液体の親水・疎水性に着目し，親水性のイオン液体ではコロイド結晶ゲルフィルムが大きく収縮することなく膨潤溶媒として利用できることを見出した[27,28]。イオン液体の種類を変えるとゲルの膨潤度が変わるため，ストップバンド波長を調整できるが，面白いことに，ゲルが水の場合よりもさらに膨潤するイオン液体が存在することがわかった。例えば，図4（a）に示すように，親水性のイオン液体である1,3–ジアリルイミダゾリウム　ブロマイドを用いた場合，試料は水の場合よりも1.04倍膨潤し，ストップバンド波長は長波長側へシフトした。さらに親水性と疎水性のイオン液体の混合溶液を用い，その混合比を変えることにより，図4（b）のようにストップバンド波長を広い範囲でチューニングすることができた。このようにイオン液体をゲルの膨潤溶媒として用いることにより，溶媒の蒸発による不安定性を解決するとともに，広い波長範囲でチューニングできることがわかった。

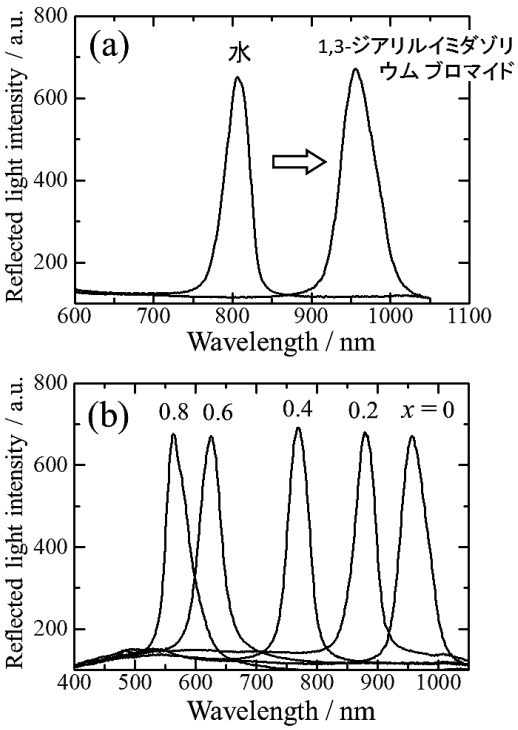

図4　（a）イオン液体置換によるコロイド結晶ゲルフィルムの反射スペクトル変化。（b）イオン液体混合溶液を用いたコロイド結晶ゲルフィルムの反射スペクトル変化。xは疎水性イオン液体1,3–ジアリルイミダゾリウム　ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの割合。

5．まとめ

本稿では，我々が開発したエアーパルス流動システムを用いた流動誘起単結晶化と高分子ゲルによる粒子配列の固定化を行うことにより，cm^2 サイズで高品質なコロイド結晶ゲルフィルムが作製できることを紹介した。またゲルの膨潤溶媒としてイオン液体が利用できることを示し，溶媒の蒸発による不安定性を解決したチューナブルコロイドフォトニック結晶になることを示した。本稿では紹介しなかったが，コロイド結晶ゲルフィルムの膨潤溶媒を除去・乾燥させるプロセスも開発しており，優れた光学的品質を維持した乾燥コロイド結晶ゲルフィルムの作製にも成功している[26]。これら一連の研究結果は，今後のコロイドフォトニック結晶の実用化に向けて有用な成果であると考えている。

謝辞

本研究は，（独）物質・材料研究機構の澤田勉博士のご指導，ご協力のもと行われました。ここに感謝申し上げます。

参照文献

1. K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens and A. van Blaaderen, *Science*, 296, 106–109（2002）.
2. G. A. Ozin and S. M. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 95–104（2001）.
3. F. Garcia-Santamaria, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer and C. Lopez, *Adv. Mater.*, 14, 1144–1147（2002）.
4. H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya and L. Vazquez, *Langmuir*, 13, 6009–6011（1997）.
5. P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li and D. Zhang, *Adv. Mater.*, 13, 437–441（2001）.
6. P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, 24, 25–73（1983）.
7. K. Ito, K. Sumaru and N. Ise, *Phys. Rev.* B, 46, 3105–3107（1992）.
8. "Ordering and Phase Transitions in Charged Colloids", Ed. by A. K. Arora and B. V. R. Tata VCH, New York（1996）.
9. A. P. Gast and W. B. Russel, *Phys. Today*, 51, 24–30（1998）.
10. S. Furumi, H. Fudouzi and T. Sawada, *Laser & Photon. Rev.*, 4, 205–220（2010）.
11. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059–2062（1987）.
12. S. John, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2486–2489（1987）.
13. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn, "Photonic Crystals", Princeton University Press, Princeton NJ（1995）.
14. S. -H. Kim, J. -M. Lim, W. C. Jeong, D. -G. Choi and S. -M. Yang, *Adv. Mater.*, 20, 3211–3217（2008）.
15. J. Holtz and S. A. Asher, *Nature*, 389, 829–832（1997）.
16. S. Furumi, T. Kanai and T. Sawada, Adv. Mater., 23, 3815–3820（2011）.
17. H. Fudouzi and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 15, 892–896（2003）.
18. T. Sawada, Y. Suzuki, A. Toyotama and N. Iyi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L 1226–L 1228（2001）.
19. T. Kanai, T. Sawada and K. Kitamura, *Chem. Lett.*, 34, 904–905（2005）.
20. T. Kanai, T. Sawada, I. Maki and K. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, L 655–L 657（2003）.
21. T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama and K. Kitamura, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 25–29（2005）.
22. T. Kanai, T. Sawada and J. Yamanaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118, 370–373（2010）.
23. T. Kanai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 120, 87–92（2012）.
24. A. Toyotama, T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Ito and K. Kitamura, *Langmuir*, 21, 10268–10270（2005）.
25. T. Kanai, T. Sawada, A. Toyotama, J. Yamanaka and K. Kitamura, *Langmuir*, 23, 3503–3505（2007）.
26. T. Kanai and T. Sawada, *Langmuir*, 25, 13315–13317（2009）.
27. T. Kanai, S. Yamamoto and T. Sawada, *Macromolecules*, 44, 5865–5867（2011）.
28. S. Yamamoto, T. Sawada and T. Kanai, *Chem. Lett.*, 41, 495–497（2011）.
29. B. J. Ackerson, *Nature*, 281, 57–60（1979）.
30. B. J. Ackerson, J. B. Hayter, N. A. Clark and L. Cotter, *J. Chem. Phys.*, 84, 2344–2349（1986）.
31. L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson and C. F. Zukoski, *Langmuir*, 10, 2817–2829（1994）.
32. E. A. Kamenetzky, L. G. Magliocco and H. P. Panzer, *Science*, 263, 207–210（1994）.
33. S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego and B. R. Stoner, *Adv. Mater.*, 15, 685–689（2003）.
34. T. Kanai, D. Lee, H. C. Shum and D. A. Weitz, *Small*, 6, 807–810（2010）.
35. T. Kanai, D. Lee, H. C. Shum, R. K. Shah and D. A. Weitz, *Adv. Mater.*, 22, 4998–5002（2010）.
36. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, 1953.
37. T. Tanaka, D. Fillmore, S. -T. Sun, I. Nishino, G. Swislow and A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1636–1639（1980）.
38. T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071–2083（1999）.
39. R. F. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Goncalves and J. Dupont, *Electrochem. Commun.*, 5, 728–731（2003）.
40. R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 23, 2399–2407（2001）.
41. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974–4975（2002）.