高分子微粒子を用いた 3 次元フォトニック結晶

三澤 弘明・松尾 繁樹

フォトニック結晶は、光集積回路や超低しきい値レーザーに応用することが可能であり、現在、さまざまな分野で活発な研究が進められている。筆者らは、シリコン基板上に作製したテンプレート中で高分子微粒子を fcc 構造に配列させて 3 次元フォトニック結晶を作製することに成功した。本稿ではその作製法とその将来展望について述べる。

1. はじめに

フォトニック結晶とは、屈折率の異なる物質（たとえばガラスと空気）が光の波長程度の周期で周期的に配列した構造物である。通常の結晶（原子結晶）において電子のバンド構造が形成されるのと同様に、フォトニック結晶では光子のバンド構造が形成され、それによってある波長の光の伝播が禁止されるなどの、周期構造に由来する特徴的な性質が現れる。とくに、ある波長領域の光の伝播があらゆる方向・偏光に対して禁止される場合、その波長領域をフォトニックバンドギャップあるいはフルバンドギャップという。フォトニック結晶は、このような特異な性質を活かして、基礎科学的な観点に加えて、光集積回路や超低しきい値レーザーなどへの応用面からも期待され、活発に研究されている¹⁾。

フォトニック結晶の研究では、結晶の作製に関する研究より理論的な研究が先行した。しかし、理論を実証し、さらにはそれを活用して新しいフォトニックデバイスなどを構築するためには、作製技術の開発はきわめて重要である。

実際にフォトニック結晶を作製して、フォトニックバンドギャップを観測したのは、1991 年の Yablonovitch らの報告が最初である²⁾。彼らは、誘電体にドリルで機械的に穴を開けてフォトニック結晶を作製し、周波数 15 GHz（波長 2 cm）付近でバンドギャップを観測した。さらに、

欠陥を導入することによりバンドギャップ中の透過モードの観測にも成功した。マイクロ波領域に関してはこのような機械的な加工で十分であるが、応用としては可視光から近赤外光領域が重要であり、機械的な加工だけでは対応できない。そのため、多くの現代的な微細加工技術がフォトニック結晶の作製に応用されてきた。筆者らもシリコンの微細加工法を用いて大きなアスペクト比を有する二次元フォトニック結晶の作製方法や^{3), 4)}、フェムト秒レーザーによる 3 次元フォトニック結晶の作製法について報告している^{5)~12)}。しかしながら現時点で「決定版」的な万能加工技術は存在しないし、今後も用途に応じて適当な作製方法が選択されていくことになるだろう。

本稿では、2 節において 3 次元フォトニック結晶の構造についていくつかの観点から整理し、3 節では筆者らが最近行った高分子微粒子の自己組織化を用いた 3 次元フォトニック結晶の作製法を中心に紹介する。

2. フォトニック結晶の構造と作製技術

フォトニック結晶の結晶構造は、通常の原子結晶と同様に、空間格子と単位構造とのコンボリューションによって表される。

$$(\text{空間格子}) + (\text{単位構造}) = (\text{結晶構造})$$

したがって、フォトニック結晶の作製には、

MISAWA, Hiroaki (左)

北海道大学電子科学研究所 (060-0812 札幌市北区北十二条西 6 丁目)・教授 (徳島大学大学院工学研究科 教授を併任), 科学技術振興事業団 CREST 研究代表者, 理学博士. 1984 年筑波大学大学院化学研究科博士課程修了. 専門は光化学・レーザーナノプロセス.

MATSUO, Shigeki (右)

徳島大学大学院工学研究科 (770-8506 徳島市南常三島町 2-1)・助教授, 博士 (理学). 1995 年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了. 専門はフォトニック結晶, レーザー微細加工.

Three-Dimensional Photonic Crystals Fabricated with Polymer Microparticles

図1 Yablonovite 構造の模式図
基板表面の各格子点から、垂線に対して 35.26° の角度をもつ3方向に穿孔する。

図2 Layer-By-Layer 構造の模式図
(a)は斜め上方から、(b)は横方向 ((a)の矢印の方向)から見た図。 $c/a = \sqrt{2}$ のときに面心立方格子となる。

- (a) 正確な周期性をもつ空間格子の各格子点に
- (b) 均一な単位構造を作製する

ことが必要である。さらに、フォトニック結晶を使って優れた機能性を発揮するデバイスを作製するためには、

- (c) 計画した位置に所望の欠陥を導入する必要もある。

一般的にいうと、(a) (b) と (c) とは相反する条件である。(a) (b) を効率的に行うことができる方法というのは、大規模な周期構造を一気に作製するような方法であり、計画的に欠陥を導入することができない。逆に欠陥を導入するのに適した方法とは、ひとつひとつの部品を逐一組み立てるような方法であり、(a) (b) を実現するためには複雑な工程となり、一般的に加工時間が長くなる。このようなトレードオフの中で、目的に応じて作製法が選択されることになる。

3次元フォトニック結晶の空間格子で、フルバンドギャップを実現しやすいと理論的に予測されているのは面心立方格子 (fcc) である。非対称性をもつ単位構造を fcc 格子に導入することで、フルバンドギャップを開くことが可能である。「fcc 格子」「非対称単位構造」の2条件を満たし、現存する微細加工技術で作製可能なフォトニック結晶構造として、いくつかの構造が提案されてきた。その代表

的なものが Yablonovite 構造と Layer-By-Layer (LBL) 構造 (または woodpile 構造) である。

Yablonovite 構造は¹³⁾、3回対称性をもつ斜孔構造 (基板に対して斜め3方向から周期的に孔を開けた構造で、それぞれの孔は基板に垂直な軸から 35.26° 傾いている) である。この模式図を図1に示す。これは Yablonovitch らによってフォトニック結晶研究の初期段階で提案され¹³⁾、フルバンドギャップをもつことが実験的に実証された²⁾。

多層の Yablonovite 構造を作製するためには、アスペクト比の高い孔を、基板表面に対して斜め方向に開ける必要があり、微細加工技術として難しい。各種の微細加工技術との親和性が高い構造として、LBL 構造がある¹⁴⁾。この模式図を図2に示す。LBL 構造は Yablonovite 構造よりも半導体加工技術を利用するのに適しており、大きな成果が得られている。半導体加工技術による LBL 構造のフォトニック結晶の作製はパターンニングと積層の繰り返しとなり、手間はかかるものの、Yablonovite 構造よりも精度よく作製することができ、3次元フォトニック結晶の主流のひとつと言える^{15)~18)}。

3. マクロ形状制御による面心立方格子コロイド結晶の作製

高価で大がかりな半導体加工装置などを用いなくても粒径が一定の微粒子を自己組織化により規則的に配列させた構造体は、その粒径に対応する波長でのフォトニック結晶となりうる。たとえば、微粒子分散溶液中での微粒子の規則配列構造は、コロイド結晶 (Colloidal Crystal) として結晶成長学などの観点から研究されてきたが、これもフォトニック結晶の一種である。このような微粒子の集合体によるフォトニック結晶では、結晶格子が fcc であっても単位構造が対称的であり完全なフォトニックバンドは開かないと考えられているが¹⁹⁾、比較的手軽に可視光領域にバンドをもつ3次元フォトニック結晶が得られることから、実験的・理論的に多くの研究がなされている^{19)~22)}。

現在は、種々の粒径で粒径ばらつきが数パーセント程度の微粒子が市販されている。この市販の微粒子をそのまま用いてコロイド結晶を作製することで、フォトニック結晶としての特性を示すことが報告されている。フォトニック結晶としての観点からは、特に水-微粒子系から水分を取り除いて屈折率比を増加させる試みがなされている。筆者らは、直径 220 nm のポリスチレン微小球を配列させる際に、水中で微粒子を堆積させ温度および湿度を制御した環境下で十分に時間をかけて水分を取り除くことにより、可視光領域に深いストップバンドを得ることに成功した²²⁾。これに対し、溶液の流動があるような非平衡状態で組織化を行い、短時間で規則構造を得たという報告もある^{23)~25)}。

図3 V字型穴への微粒子の堆積の模式図
 $\tan(\theta_1/2)=1/\sqrt{2}$ のときに $c/a=1/\sqrt{2}$ となり、面心立方構造の微粒子配列が得られる。

図4 V字型穴(a)およびV字型溝(b)に微粒子を堆積させて作製し、熱融着して取り出したフォトニック結晶のSEM像

微粒子を規則的に組織化させて水分を取り除いた場合、微粒子は最密配置になると予想される。すなわち、fcc 構造または六方最密格子(hcp)構造、あるいはその混晶である。したがって、平面基板上に微粒子を堆積させた場合には、底面での配置が六方格子になり3次元結晶構造としては混晶になる可能性があると考えられる。一方、制御せずに作製した場合にはfcc構造が優先的に現れたとする報告もあり、また、剛体球を配置する場合の相互作用を詳細に計算するとfcc構造のほうがhcp構造よりも有利だとする計算もある²⁶⁾。しかし、実際の種々の条件下での結晶化の過程における結晶構造を規定する因子は、現時点ではまだ明らかではないと思われる。

このような状況をブレイクスルーし結晶系を一義的に決定する方法のひとつとして、底面に微細加工を行って微粒子を人工的に正方格子に配列させ、その上に堆積することで結晶構造を制御する試みがある^{27), 28)}。底面で微粒子どうしが密着して正方格子に配列し、4つの微粒子の間のくぼみに微粒子が堆積していけば、微粒子の3次元的な配列は一義的に定まり、fcc構造となる。しかし、このような微細加工は一般に手間とコストがかかる。また底面につくる微細構造と微粒子の粒径が一致しないと結晶構造の制御ができないので、微粒子の粒径に応じて微細加工を行う必要がある。

これに代わる方法として、一定の角度をもつV字型の穴に微粒子を堆積することにより、結晶構造を制御する方

法がある。この場合、V字穴の一番下は1個の微粒子が占める。その上の層が $2 \times 2 = 4$ 個の微粒子からなる正方格子、その上は $3 \times 3 = 9$ 個の正方格子、というように各層が $n \times n$ 個の微粒子からなる正方格子として規則的に堆積していけば、微粒子の集合体はfcc構造(各層が100面)となる。このようになるにはV字型穴の向かい合う斜面のなす角度が二組とも 70.53° である必要がある。この模式図を図3に示す。

また、穴だけでなくV字型の断面をもつ溝でも、特定の角度の場合には同様にしてfcc構造結晶の作製が可能である。溝の場合、向かい合う斜面の角度が 70.53° だと穴の場合と同様に各層が100面となり、また 109.47° の場合には各層は正方格子でなく $1:\sqrt{2}$ の長方格子(fccの110面)となる。

このような穴または溝を十分な精度で作製することは現代の技術をもってしても簡単なことではなさそうだが、実際にはシリコンの異方性ウエットエッチングというすでに確立している技術で作製することができる。この技術は、アルカリ溶液によるシリコン基板のエッチング速度が結晶方位によって大きく異なることを利用するもので、100面のシリコン基板を利用することで上記の 70.53° の穴および溝を、110面のシリコン基板を利用することで 109.47° の溝を、精度よく作製することができる。角度は要求される角度と厳密に一致する。もちろんこれは偶然の一致ではなく、シリコン結晶が微粒子と同じくfcc格子(ダイヤモンド構造)をもっていることによる。

このような手法によるコロイド結晶の作製は、最近になっていくつかのグループから報告された^{29)~31)}。しかし、これまでの報告は浅い溝を使った層数の少ないものにとどまっていた。筆者らは、V字穴、およびV字溝を使って比較的大きな(>15 層)ピラミッド型コロイド結晶の作製に成功した。さらに配列した微粒子を熱融着してV字穴や溝から取り出し、配列の様子をSEMで直接観察することにも成功した³²⁾。これによって作製したピラミッド型コロイド結晶の一例を図4に示す。図から明らかなように、V字穴の場合、頂点より整然と高分子微粒子が配列している。また、V字溝の場合においても溝の稜線に沿ってきれいに高分子微粒子が配列し、3次元構造を形成していることが示された。

4. おわりに

高分子微粒子を用いる3次元フォトニック結晶の作製技術は、ローコストな方法であり、また本稿で示したように比較的簡単な方法で結晶構造を制御することも可能であるなど、弱点もあるが魅力的な点も多い。今後、粒径の均一性がより高い微粒子や、高屈折率材料による微粒子が作製されれば、フォトニック結晶としての応用もより

広がっていくであろう。

文 献

- 1) V. Mizeikis, S. Juodkazis, A. Marcinkevicius, S. Matsuo, and H. Misawa: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2**, 35 (2001)
- 2) E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3380 (1991)
- 3) Y. Xu, H.-B. Sun, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa: *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 1084 (2001)
- 4) J.-Y. Ye, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Matsuo, H. Misawa: *Opt. Commun.*, **211**, 205 (2002)
- 5) H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 786 (1999)
- 6) H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa: *Opt. Rev.*, **6**, 396 (1999)
- 7) H.-B. Sun, Y. Xu, K. Sun, S. Juodkazis, M. Watanabe, S. Matsuo, J. Nishii, H. Misawa: *Opt. Lett.*, **26**, 325 (2001)
- 8) H.-B. Sun, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Juodkazis, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1 (2001)
- 9) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 725 (2001)
- 10) V. Mizeikis, H.-B. Sun, A. Marcinkevicius, J. Nishii, S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **145**, 41 (2001)
- 11) H. Segawa, K. Yoshida, T. Kondo, S. Matsuo, H. Misawa: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 1023 (2003)
- 12) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2758 (2003)
- 13) E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2295 (1991)
- 14) K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas: *Solid State Commun.*, **89**, 413 (1994)
- 15) S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, L. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz, J. Bur: *Nature (London)*, **394**, 251 (1998)
- 16) N. Yamamoto, S. Noda, A. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1907 (1997)
- 17) S. Noda, N. Yamamoto, H. Kobayashi, M. Okano, K. Tomoda: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 905 (1999)
- 18) S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan: *Science*, **289**, 604 (2000)
- 19) K. M. Leung, Y. F. Liu: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2646 (1990)
- 20) I. I. Tarhan, G. H. Watson: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 315 (1996)
- 21) K. Busch, S. John: *Phys. Rev. E*, **58**, 3896 (1998)
- 22) K. Fukuda, H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L508 (1998)
- 23) Z.-Z. Gu, Q.-B. Meng, S. Hayami, A. Fujishima, O. Sato: *J. Appl. Phys.*, **90**, 2042 (2001)
- 24) Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris: *Nature (London)*, **414**, 289 (2001)
- 25) T. Sawada, Y. Suzuki, A. Toyotama, N. Iyi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1226 (2001)
- 26) L. V. Woodcock: *Nature (London)*, **385**, 141 (1997)
- 27) A. V. Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius: *Nature (London)*, **385**, 321 (1997)
- 28) K.-h. Lin, J. C. Crocker, V. Prasad, A. Schofield, D. A. Weitz, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1770 (2000)
- 29) S. M. Yang, G. A. Ozin: *Chem. Commun.*, 2507 (2000)
- 30) Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8718 (2001)
- 31) Y. Yin and Y. Xia: *Adv. Mater.*, **14**, 605 (2002)
- 32) S. Matsuo, T. Fujine, K. Fukuda, S. Juodkazis, H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4283 (2003)