コロイド微粒子の2次元集積化

Two-Dimensional Colloidal Crystals

松下 祥子

Sachiko Matsushita

The self-assembly preparation methods and application of two-dimensional colloidal crystals, in which fine spherical particles (15nm – 20 μ m) are two-dimensionally periodically ordered on solid substrates, are reviewed. Among the preparation methods, evaporation-driven self-assembly, electrophoretic deposition, ink-jet printing, lift-up soft lithography are reviewed. As examples of the applications, antireflection films, micro-lens arrays, a model of photonic crystals, and masks for lithography are introduced.

Keywords : Self-organize, Self-assembly, Photonic crystal, Micro lens, Inverse opal

1. はじめに

デバイス作製時のエネルギー消費の減量への取り組みが世界規模で急務となる中、究極の省エネルギープロセスである自己集積への関心が高まるのは必然といえよう。本解説では、微粒子を自己集積的に2次元に規則配列する方法ならびにその応用を紹介する。なお、本分野は古くから精力的に研究が行われており、全てを紹介することは不可能であった。必然的に筆者に関連する論文¹⁾が多くなることを深くお詫びする。

2. 粒子を2次元に並べる

2.1 移流集積法

(Evaporation-driven self-assembly)

コーヒーを放置するとカップの壁面にコーヒー微粒

子のリングが形成することを、多忙な読者なら一度ならず経験されていることと思う。本現象を説明してみよう。壁面と接しているお湯は、上に行けば行くほど薄くなる薄膜形状(メニスカスと呼ばれる)を取る。上に行けば行くほど薄くなると言うことは、上に行けば行くほど強い毛管力が働くと言うことであり、この毛管力によってコーヒー微粒子が上に持ち上がり、乾燥して、リング状になるのである。

永山らはこの毛管現象を利用して、球状微粒子やフェリチンたんぱく質を層状に最密充填させる方法を発表した。1993年のことである²⁾。

メニスカスは上に向かってだけでなく、水平に向かっても形成する。薄層セル内に微粒子サスペンションを入れ、水平にセットした基板との間にメニスカスを作る(Fig. 1)。毛管力によりメニスカスの先端に微粒子が集まっていく。微粒子が集積したエリアは表面積が広く、蒸発速度が大きい。この蒸発分を補うように周囲から水の流れ込み(移流と呼ばれる)が起きる。この移流と同じ向き・同じ速度で基板を動かすと、微粒子が層状に集まっていく³⁾。このように微粒子が規則的に層状に配列した構造体を、以下2次元(2D)コロイド結晶と呼ぶことにする。

集まった微粒子間には凹状で不安定なメニスカスが形成する。不安定さを解消するように、微粒子間には引力が働く。この引力は横毛管力(英語名: lateral capillary force)と呼ばれ、気液界面に微粒子を配列する際のメインフォースとなる⁴⁾。横毛管力は粒径

2008年1月7日受付

日本大学 文理学部

(〒156-8550 東京都世田谷区桜上水3-25-40) TEL 03-3329-1151

Graduate School of Integrated Basic Science, Nihon

University

(3-25-40 Sakurajousui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550,

Japan)

<著者紹介>

1996年東京大学 工学部卒業。1998年同修士課程終了。同年日本学術振興会特別研究員(DC1)。2000年同博士課程にて博士(工学)取得。同年日本学術振興会特別研究員(PD)。2001年理化学研究所基礎科学特別研究員。2004年理研フロンティア研究システム研究員。2006年4月より現職。
専門: コロイド化学、電気化学

Fig. 1 Schematic image of evaporation-driven self-assembly

100nm～20 μm までの微粒子を効果的に配列させる。

移流集積法の長所は、作製時間がかからない（直径1 μm の微粒子では30分で5cm 長のものできる）ことである。また、薄層セルを利用する場合は使用サスペンション量が少なくすむこと、基板移動速度とメニスカスの高さにより集積する層数の制御がある程度可能なことである⁵⁾。

移流集積法の欠点としてはスムーズなステージ移動を行える（＝ステッピングモーターではない）装置が高額であることが挙げられるが、近年は安価な装置も販売されている。筆者が使用させていただいているアインテスラ製ナノディップコーター ND-0407 は、最低設定速度10nm/s と非常に遅い速度から制御可能である（これだけ遅いとむしろ溶液の蒸発速度との戦いとなるが）。ディップコーターは基本的に垂直引き上げ装置なので、筆者らは角度調整機能をカスタマイズとして付けさせていただいている（Fig. 2a）。基板に角度をつけて引き上げることで、引き上げ方向以外にも移流が生じ、微小粒子の2次元配列が可能となる。この場合、層数の制御は引き上げ速度および基板の角度で制御している。筆者らの実験環境では引き上げ速度1 $\mu\text{m/s}$ 、角度60度、微粒子サスペンション濃度1wt %にて、無蛍光スライドガラス（Matsunami, Co.）上に粒径1.3 μm のポリスチレン微粒子が2層に配列できる（Fig. 2b）。

2. 2 電気泳動堆積法

(Electrophoretic deposition)

移流集積法は微粒子間のメニスカス形成が重要になるため、直径数十 nm 以下の微粒子には不向きである。ナノサイズの微粒子を2次元に並べる方法として電気泳動堆積法が挙げられる。

Fig. 2 Digital camera image of a dip-coating apparatus with an angular controller (a) and the scanning electron microscopic image of the bi-layer of the two-dimensional colloidal crystal prepared by the dip-coating apparatus (b)

Giersig らは、アルカンチオールで安定化させた直径約15nmの金微粒子サスペンションにカーボンコートした銅グリッドを浸し、1V/cm 以下の電圧をかけて金微粒子を電気泳動堆積させた。すると、電圧を増やすと（例えば0.5から1.5V へ）、微粒子は電極表面を水平に移動し規則配列した⁶⁾。移動距離は微粒子直径の5倍以上である。この微粒子を配列させる力（静電的反発力とファンデルワールス引力のバランスによるものと考えられる）は電場の強さや交流電場の周波数により変化し、金属微粒子を電極表面にアモルファス状態や結晶状態に配列させることができる。

電場による配列は金属微粒子以外にも、直径900 nmのシリカ微粒子⁷⁾、直径144⁸⁾、365⁹⁾、475⁹⁾、1696⁹⁾、2000^{9, 10)} nmのポリスチレン微粒子など比較的大きなものでも報告がある。

2. 3 インクジェットプリンター法

(Ink-jet printing)

プリンターですっかりお馴染みのインクジェット方式を使用して微粒子を2次元に並べる方法もある。インクの代わりに微粒子サスペンションを入れるのだが、この場合ポイントになるのはインクの溶液の蒸発

制御である。通常、インクジェットのように微粒子サスペンションをぽたっと垂らすと中心が盛り上がった微粒子集積体が出来あがってしまう。Park らは揮発性の高い溶媒と低い溶媒を一定の割合で混合することにより本問題を解決し、シリカ微粒子が2次元に並んだドットやラインの作製に成功している¹¹⁾。

2. 4 リフトアップ法

(lift-up soft lithography)

微粒子をいきなり2次元配列させるのではなく、3次元に凝集したものに基板を押し付け、1層1層上からはがす方法もある。Yang ら¹²⁾はシリコン樹脂(PDMS)をスタンプ上に加工し、シリカ微粒子の3次元集積体に接着させて熱をかけてから、樹脂を持ち上げた。PDMSの熱融着により、PDMSと接していた微粒子はPDMSに付着し、2次元コロイド結晶となる。

本手法の利点は、自分が望むパターンに2次元コロイド結晶を作り上げることができること、および1層1層別の微粒子を重ねることも可能であることなどが挙げられる。

3. 並べたままで使う

3. 1 反射防止膜

夜行性の蛾の複眼では、各単眼(100 μ m)の上に150nmの微粒子がびっしり配列している。この微粒子層は光の反射を防止する効果を持つ。しかも、粒径が光の波長より十分小さいので、光の透過性能はあまり変わらない。これは、眼が光って食虫動物に見つからないための工夫で、天然の反射防止膜そのものである¹³⁾。

2Dコロイド結晶を反射防止膜へ応用した例がある。日立製作所の遠藤幸重¹⁴⁾はテレビのブラウン管を約100nmのシリカ微粒子1層でコートし、通常のガラス表面における4.2%の反射率を、その十分の一の0.5%程度にまで抑えることに成功している(特許公開平5-13021, 特許公開2000-226209など)。

3. 2 マイクロレンズアレイ

球状で透明な微粒子は、それ自身レンズ効果を持つ。したがって、球状微粒子が規則的に配列した2Dコロイド結晶は、レーザー・光スイッチなどに欠かせないマイクロレンズアレイとしても使用可能であり、古くから応用が検討されている¹⁵⁾。

3. 3 フォトニック結晶理論の検証材として

光の波長程度の周期構造であるフォトニック結晶は光の半導体と呼ばれ、今や一大研究分野に発展した。

Fig. 3 Digital camera image of a free-standing colloidal crystal. The optical microscopic image is also shown in inset¹⁶⁾.

フォトニック結晶といえば海外移入ものなイメージがあるが、実は2Dコロイド結晶のフォトニック結晶への応用は、国府田隆夫教授¹⁶⁾、およびフォトニック結晶理論の提唱者である大高一雄教授¹⁷⁾により1970年代から始められていた。

著者らは理論結果と実験結果の一致を試みるべく、粒径1 μ mの2Dコロイド結晶単層を適度に融着して基板から剥がし(Fig. 3)、基板がある状態とない状態の透過スペクトルを検討した(Fig. 4)¹⁸⁾。これは当時、「基板の影響により2Dコロイド結晶内の光学モードが見えなくなっている」との理論計算結果を受けたためである。透過スペクトル測定時にはSUS mesh(SUS-316, TAIYO WIRE CLOTH Co., Ltd.)上に2Dコロイド結晶を配置した。自己支持化した2Dコロイド結晶の透過スペクトルは基板上のものよりノイズがなく、かつ、基板上のものでは確認できなかったディップが観察された。

このスペクトルの解釈において、大高一雄の規格周波数 ω_{ko} を用いた。現在フォトニック結晶に多用されている有限要素法と違い、大高理論は球面波展開法を用いている。そのため、球状微粒子を用いる自己集積型フォトニック結晶の検討にふさわしい。

$$\omega_{ko} = \omega / (4\pi c / (\sqrt{3}D))$$

ここでDは格子定数であり、本系の場合は直径と等しくなる。垂直入射で $\omega_{ko} \geq 1$ の場合、よく知られたブラッグ回折が起きる。

計算結果および実験結果によれば、屈折率 $n=1.6$ において二つの明確なWhispering Gallery(WG)モード($N=2, 3$)が $\omega_{ko}=0.7$ と0.9にあるとされる¹⁹⁾。WGモードとは、いわゆる「さきやきの回廊」モード

Fig. 4 Absorbance spectra of two-dimensional colloidal crystals with substrate (gray line) and without substrate (black line). The normalized frequency of the spectra dips are also shown in the table (the wavelength is shown in the parenthesis)¹⁸⁾.

であり、球状微粒子の中を光がぐるぐる回って存在するモードのことである。実験結果では、自己支持化した2Dコロイド結晶の方が、ディップを明確に、かつ計算に近い位置に確認できることが分かる。

一方、自己支持化した2Dコロイド結晶では、WGモード以外に $\omega_{ko}=0.81$ と 0.87 のディップが観察できる。このディップは何に起因するものであろうか。

宮崎らの計算では、微粒子間の近接場の共鳴が $\omega_{ko}=0.854$ と 0.870 に起きるとされている。特に $\omega_{ko}=0.870$ の共鳴は、球が配列した結果生まれるものであると予測されている。我々は、自己支持化したことによって、配列による近接場モードを実験的に証明できたと考えている。

4. 並べたものを加工して使う

4.1 テンプレートとして

2007年12月現在、良質なコロイド結晶を形成できる粒径がそろった材質は、ポリスチレン、シリカ、たんぱく質である。しかし、これらの材質では屈折率差が稼げず、実用的なフォトニック結晶として使用するには不十分である。そこで、これらの構造体の鋳型を、より屈折率の高い無機材料で取る試みがなされた。特に、3次元コロイド結晶の鋳型形状を持つイ

Fig. 5 Scanning electron microscopic image of an inverse-opal structure prepared using a two-dimensional silica colloidal crystal as a template³⁾.

ンバースオパール（逆オパールとも呼ばれる）は、Wijnhovenらが1998年にScienceに報告²⁰⁾して以降、自己集積型フォトニック結晶として精力的に研究が行われている。インバースオパール構造に関しては、フォトニック結晶としてだけではなく、触媒などへの応用が期待されるメソポーラスシリカの作製方法としてもVelevらが報告している²¹⁾。

もちろん、2Dコロイド結晶でも同様に鋳型を取ることが出来る。実際に、3次元体より1年ほど早く、著者らが酸化チタン（アナターゼ型）からなる鋳型構造を作製し¹⁾（Fig. 5）、ナノ-メソ厚壁の光還元能を報告している³⁾。この際は酸化チタンを附着させる方法として、酸化チタンの前駆体を2次元コロイド結晶へ吹き付けるスプレーパイロリシス法を使用した。

鋳型の作製方法は種々あるが、もっとも表面がスムーズに作製できるのはスピンコート法である。スピンコート法では、微粒子の隙間を埋めると言うより微粒子を覆った構造体を作製できるため、インバースオパールというより中空球の規則構造体ができる（Fig. 6）²⁹⁾。

Fig. 6 Scanning electron microscopic image of an ultra-smooth inverse opal²⁹⁾.

Fig. 7 Scanning electron microscopic images of the patterned bi-layers of two-dimensional colloidal crystals by means of reactive ion etching. The etching time is 30 seconds (a), 60 seconds (b), and 90 seconds (c)²³⁾.

4. 2 マスクとして

4. 2. 1 並べた物を加工する

自己集積の場合、通常、微粒子は最密充填してしまい、このままでは自由度が低い。微粒子間の隙間を広げるには酸素プラズマエッチングが適当である。Haginoya らは、ポリスチレン微粒子を1層並べた物に酸素プラズマを照射することで隙間を制御することを報告している²²⁾。また我々は、微粒子を2層にならべた構造体に酸素プラズマを照射すると特異的なマスク構造になることを発見した²³⁾。例を **Fig. 7** に示す。これは粒径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子を2層に配列させ、 100W で酸素プラズマを照射した際の電子顕微鏡写真である。写真中、一番明るい部分が上層部微粒子、灰色の部分が下層部微粒子、黒い部分が基板で

Fig. 8 Scanning electron microscopic images of diamond emitter arrays prepared using a two-dimensional silica colloidal crystal as a mask²⁸⁾.

あるが、照射時間を長くするにつれ、まるでダビデの星のような複雑なマスクパターンが形成していることが分かる。

4. 2. 2 隙間に物を詰める

2D コロイド結晶の上から金属を蒸着してやると、基板上には微粒子の隙間を埋めるように金属が形成することになる。ちょうど微粒子の半径程度まで蒸着し、微粒子を取り除いてやると、針状の金属が六方最密充填した構造体 that 得られる。この構造体は電子放出素子として利用可能である（特許公開2004-273296 など）。

また、微粒子の隙間に無機物質を適度に流し込んでやったあとに微粒子を取り除くと、お椀状の構造体 that 出来る。このお椀状の構造体に関しては、海藻の一種である *Byropsis Plumosa* のプロトプラスト（細胞壁を除いた原形質の塊）の培養テンプレートとしての報告もある²⁴⁾。

4. 2. 3 近接場光によるナノ加工

アゾポリマーが光照射によりマイクロメータスケールで移動することはよく知られている²⁵⁾。渡辺らは、アゾポリマー膜上にポリスチレン微粒子を単層に並べて近接場光を照射することで、アゾポリマー移動加工のマスクとして使用した²⁶⁾。本系では照射する光の波長と粒径の関係により、幾何光学領域から近接場

領域まで含む幅広い現象がパターンとして観察され、非常に興味深い²⁷⁾。

4. 2. 4 ダイヤモンドシリンダーアレイ

2D コロイド結晶をマスクにして材料を加工した例を示す。広い電子バンドギャップを持つことで知られるダイヤモンド上にシリカ微粒子を1層配列し、酸素プラズマエッチングすると、ダイヤモンドが微粒子の隙間からエッチングされ、ダイヤモンドシリンダーアレイが作製できる (Fig. 8)。フォトリソグラフィ結晶的な観点からも興味深い、このダイヤモンドシリンダーも電子放出能を保持し、電子エミッターアレイとしても使用可能である²⁸⁾。

5. おわりに

10年ほど前まで、光を回折し輝くコロイド結晶は

「綺麗だけどなんの役に立つの？」と言われていた。いまやコロイド結晶の研究は、工学・生物の分野で幅広く行われている。前人たちの偉大な研究を参考にしながら、新規な機能性材料が生まれて行くことを、心から願う。

〔謝辞〕本研究の一部は、東京大学および理化学研究所フロンティア研究システムで行わせていただいた。藤嶋昭指導教官、下村政嗣チームリーダーに厚く感謝いたします。また現在、2次元コロイド結晶作製に精力的に取り組んでいる日本大学文理学部物理生命システム科学科4年 高木俊秀君に深く感謝いたします。

本研究は、文部科学省科学研究費 (若手B 19750166)、株式会社アインテスラよりサポートを受けております。

References

- 1) Matsushita, S., T. Miwa and A. Fujishima: "Preparation of a New Nanostructured TiO₂ Surface Using a Two-Dimensional Array-Based Template", *Chem. Lett.*, 925-926 (1997)
- 2) Denkov, N. D., O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama: "Two-Dimensional Crystalization", *Nature*, **361**, 26 (1993)
- 3) Matsushita, S. I., T. Miwa, D. A. Tryk and A. Fujishima: "New Mesostructured Porous TiO₂ Surface Prepared Using a Two-Dimensional Array-Based Template of Silica Particles", *Langmuir*, **14**, 6441-6447 (1998)
- 4) Kralchevsky, P. A. and K. Nagayama: "Capillary Forces between Colloidal Particles", *Langmuir*, **10**, 23-36 (1994)
- 5) Nagayama, K.: "Gendai kaimen koroidokagaku no kiso (Ed. The Chemical Society of Japan)", Maruzen, p. 213 (1997)
- 6) Giersig, M. and P. Mulvaney: "Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition", *Langmuir*, **9**, 3408-3413 (1993)
- 7) Trau, M., D. A. Saville and I. A. Aksay: "Field-Induced Layering of Colloidal Crystals", *Science*, **272**, 706-709 (1996)
- 8) Dushkin, C., T. Miwa and K. Nagayama: "Gravity effect on the electric field deposition of two-dimensional particle arrays", *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 259-265 (1998)
- 9) Trau, M., D. A. Saville and I. A. Aksay: "Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces", *Langmuir*, **13**, 6375-6381 (1997)
- 10) Richetti, P. J. P. and P. Barois: "Two-dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres", *J. Physique Lett.*, **45**, L1137-L1143 (1984)
- 11) Park, J. and J. Moon: "Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing", *Langmuir*, **22**, 3506-3513 (2006)
- 12) Yao, J. M., X. Yan, G. Lu, K. Zhang, X. Chen, L. Jiang and B. Yang: "Patterning colloidal crystals by lift-up soft lithography", *Adv. Mater.*, **16**, 81-+ (2004)
- 13) Nagayama, K.: "Jikosyuseki no sizenokagaku moru-fotyoku ha tukureru?", Maruzen (1997)
- 14) Endo, Y., M. Ono, T. Yamada, H. Kawamura and K. Kobara: "A study of Antireflective and antistatic coating with Ultra-fine particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 170-175 (1995)
- 15) Hayashi, S., Y. Kumamoto, T. Suzuki and T. Hirai: "Imaging by polystyrene latex particles", *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 538 (1991)
- 16) Fujimura, T., K. Edamatsu, T. Itoh, R. Shimada, A. Imada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu and T. Ataka: "Scanning near-field optical images of ordered polystyrene particle layers in transmission and luminescence excitation modes", *Optics Letters*, **22**, 1-4 (1997)
- 17) Ohtaka, K.: "Energy band of photons and low-energy photon diffraction", *Phys. Rev. B*, **19**, 5057-5067 (1979)
- 18) Matsushita, S. I. and M. Shimomura: "Influence of substrate on self-assembled photonic crystal", *Chem. Comm.*, 506-507 (2004)
- 19) Miyazaki, H. and K. Ohtaka: "Near-field images of a monolayer of periodically arrayed dielectric spheres", *Phys. Rev. B*, **58**, 6920-6937 (1998)
- 20) Wijnhoven, J. E. G. J. and W. L. Vos: "Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania", *Science*, **281**, 802-804 (1998)
- 21) Velev, O. D., T. A. Jede, R. F. Lobo and A. M. Lenhoff: "Porous Silica via Colloidal Crystallization", *Nature*,

- 389, 447-448 (1997)
- 22) Haginoya, C., M. Ishibashi and K. Koike : "Nanostructure array fabrication with a size-controllable natural lithography", *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2934-2936 (1997)
 - 23) Matsushita, S. I., Y. Yagi and A. Fujishima : "Sub-Microstructures Formed by means of Reactive Ion Etching in Multilayers of Two-Dimensional Fine-Particle Arrays", *Chem. Lett.*, 524-525 (2002)
 - 24) Tatsuma, T., A. Ikezawa, Y. Ohko, T. Miwa, T. Matsue and A. Fujishima : "Microstructured TiO₂ templates for the preparation of size-controlled bryopsis protoplasts as cell models", *Adv. Mater.*, **12**, 643-646 (2000)
 - 25) Ubukata, T., T. Isoshima and M. Hara : "Wavelength-Programmable Organic Distributed-Feed back laser Based on a Photoassisted Polymer-Migration System", *Adv. Mater.*, **17**, 1630-1633 (2005)
 - 26) Ikawa, T., M. Hasegawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Y. Kawata, C. Egami, O. Sugihara and N. Okamoto : "Surface deformation on azobenzene polymer film induced by optical near-field around polystyrene microspheres", *Synthetic Metals*, **124**, 159-161 (2001)
 - 27) Ikawa, T., T. Mitsuoka, M. Hasegawa, M. Tsuchimori, O. Watanabe and Y. Kawata : "Azobenzene polymer surface deformation due to the gradient force of the optical near field of monodispersed polystyrene spheres", *Phys. Rev. B*, **64**, 195401-195405 (2001)
 - 28) Okuyama, S., S. I. Matsushita and A. Fujishima : "Periodic Submicrocylinder Diamond Surfaces Using Two-Dimensional Fine Particle Arrays", *Langmuir*, **18**, 8282-8287 (2002)
 - 29) Matsushita, S., S. Fujikawa, S. Onoue, T. Kunitake and M. Shimomura : "Rapid Fabrication of Smooth Hollow-Spheres Array", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **80**, 1226-1228 (2007)