

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-272217
(P2007-272217A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007.10.18)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
G02B 1/02	(2006.01)	G02B 1/02		2H147
G02B 6/12	(2006.01)	G02B 6/12	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-56102 (P2007-56102)	(71) 出願人	504173471 国立大学法人 北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地
(22) 出願日	平成19年3月6日(2007.3.6)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(31) 優先権主張番号	特願2006-61951 (P2006-61951)	(72) 発明者	三澤 弘明 北海道札幌市北区北12条西6丁目 国立 大学法人 北海道大学電子科学研究所内
(32) 優先日	平成18年3月8日(2006.3.8)	(72) 発明者	上野 貢生 北海道札幌市北区北12条西6丁目 国立 大学法人 北海道大学電子科学研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元フォトニック結晶の製造方法

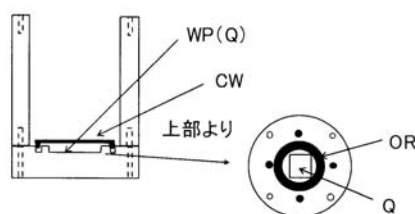
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、生産効率が高く、かつ、均一性の高い3次元フォトニック結晶の製造方法を提供することである。

【解決手段】

本発明の製造方法は、基板(Q)に真球状粒子(P)のスラリーを充填し集積することにより構成される立方最密充填構造及び六方最密充填構造の少なくとも一方からなる3次元フォトニック結晶(C)の製造方法であって、真球状粒子(P)の集積ドライビングフォースとして遠心力を使用することを特徴とするものである。特に好ましくは、基板(Q)に規則的な穴又は溝を形成し、その穴又は溝に真球状粒子(P)のスラリーを充填し、遠心力を基板(Q)の表面に対して垂直に加えて穴又は溝に真球状粒子(P)を集積する3次元フォトニック結晶(C)の製造方法である。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板 (Q) に真球状粒子 (P) のスラリーを充填し集積することにより構成される立方最密充填構造及び六方最密充填構造の少なくとも一方からなる3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法であって、真球状粒子 (P) の集積ドライビングフォースとして遠心力を使用することを特徴とする3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法。

【請求項 2】

基板 (Q) に形成した穴もしくは溝、又は基板 (Q) が凹凸のない平面基板であって基板 (Q) に設置したスペーサーに形成した穴もしくは溝に、真球状粒子 (P) のスラリーを充填し、遠心力を加えて穴もしくは溝に真球状粒子 (P) を集積する請求項 1 に記載の3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法。

10

【請求項 3】

基板 (Q) の表面に対して垂直に遠心力を加えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法。

【請求項 4】

基板 (Q) に形成した溝に必要により上部カバーを設置し、遠心場の外側に位置する溝の片端又はその片端直上の上部カバーに必要により液量調整部を設け、溝に真球状粒子 (P) のスラリーを充填した後、基板 (Q) の表面に対して平行の方向に遠心力を加えて、溝に真球状粒子 (P) を集積する請求項 1 又は 2 に記載の3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法。

20

【請求項 5】

基板 (Q) に形成した溝に必要により上部カバーを設置し、遠心場の外側に位置する溝の片端又はその片端直上の上部カバーに必要により液量調整部を設け、基板 (Q) の表面に対して平行の方向に遠心力を加えた状態で、真球状粒子 (P) のスラリーを遠心場の内側に位置する溝の片端から充填することにより溝に真球状粒子 (P) を集積する請求項 1 又は 2 に記載の3次元フォトニック結晶 (C) の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元フォトニック結晶の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

フォトニック結晶とは、光の波長と同程度の周期的な屈折率変化を有する構造体であって、その周期構造等に対応した光の存在を禁止するフォトニックバンドギャップを有するものである。このフォトニックバンドギャップ等の効果を利用して、LEDや半導体レーザー等の発光素子やセンサー、光スイッチなど様々な用途への応用研究が盛んに行われている。特に3次元フォトニック結晶は、フォトニックバンドギャップ等の効果が大きく、2次元フォトニック結晶よりも高機能なものとして期待されている。

フォトニック結晶の製造方法としては、半導体製造プロセス (リソグラフィとエッチング) による方法や2つの基板上にそれぞれ半導体の角材を周期的に並べた構造を形成し、半導体の角材が直交するように、精密な位置合わせをしながら積層接着し、片方の基板をエッチングで除去することを繰り返すことで角材を3次元的に集積する方法 (例えば非特許文献1参照) などが挙げられる。前者の方法では、2次元的なフォトニック結晶しか製造することができず、その用途に限られたものとなる。後者の方法によれば、3次元フォトニック結晶を作製することができるものの、生産効率が極めて悪く、工業的に生産することは困難である。

40

そこで、生産効率の高い3次元フォトニック結晶の製造方法が求められており、その中でも最も生産効率が高い方法として、重力や液架橋力を利用して真球状粒子を集積する方法が研究されている。

【0003】

50

重力による真球状粒子の集積方法は、自然沈降法とも呼ばれ、ある基板上に真球状粒子のスラリーを滴下し、重力を集積ドライビングフォースとして真球状粒子を集積する方法である。単純な方法に見えるが、ブラウン運動や液間架橋等の力を考慮しなければならず、粒子と溶媒の比重、温度、湿度調整による溶媒の蒸発速度など制御するパラメーターが多数存在し、最適な条件を決定するのは容易ではない。また、有効なフォトニック結晶の周期構造は小さいため、粒子径の小さな粒子を使用する必要があるが、その場合、集積速度が極めて遅くなり生産効率が悪くなるばかりか、粒子径がサブミクロンオーダーの粒子では沈降が起こらず、フォトニック結晶が作製できないといった課題がある。そのため、自然沈降法単独ではなく、自然沈降法と液架橋力を組み合わせた方法が数多く行われている。

10

一方、液架橋力による真球状粒子の集積方法（液架橋力法）は、ある基板上に真球状粒子のスラリーを滴下し、溶媒の蒸発によって発生する液架橋力を集積ドライビングフォースとして真球状粒子を集積する方法である。この方法によれば、粒子径の小さな粒子も集積することが可能だが、粒子を穴や溝等の凹部を形成した基板に集積することが困難であるし、またフォトニック結晶の厚みは、端部が厚く中央部が薄くなり厚みの均一性が得られない。

【0004】

液架橋力法に遠心力を組み合わせた集積方法も開発されているが、この方法も通常の液架橋力法と同様であって、粒子を穴や溝等の凹部を形成した基板に集積することや条件の最適化が困難であるため、定常的に均一性の高い多層フォトニック結晶を作製することができない（例えば、特許文献1参照）。

20

前述の自然沈降法と液架橋力法を組み合わせた方法、即ち、真球状粒子の沈降中に溶媒を蒸発させる方法も挙げられるが、この方法は各々単独の方法よりも当然に集積の最適化が難しいものとなる。

【非特許文献1】S. Noda et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35, L909, 1996

【特許文献1】特開2005-288325

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

即ち、本発明の目的は、生産効率が高く、かつ、均一性の高い3次元フォトニック結晶の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の製造方法は、基板（Q）に真球状粒子（P）のスラリーを充填し集積することにより構成される立方最密充填構造及び六方最密充填構造の少なくとも一方からなる3次元フォトニック結晶（C）の製造方法であって、真球状粒子（P）の集積ドライビングフォースとして遠心力を使用することを特徴とするものである。

特に好ましくは、基板（Q）に規則的な穴又は溝を形成し、その穴又は溝に真球状粒子（P）のスラリーを充填し、遠心力を基板（Q）の表面に対して垂直に加えて穴又は溝に真球状粒子（P）を集積する3次元フォトニック結晶（C）の製造方法である。

40

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、極めて高い生産効率において、均一性の高い3次元フォトニック結晶を製造することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明において、基板（Q）に真球状粒子（P）を集積することにより構成される立方最密充填構造及び六方最密充填構造の少なくとも一方からなる3次元フォトニック結晶（C）とは、真球状粒子（P）を構成単位とし、一定の規則性、即ち、周期性を有するように集

50

積した構造体である。

3次元フォトリック結晶は、光の波長と同程度の周期的な屈折率変化を3次元的に有する構造体と定義され、周期的な屈折率変化は真球状粒子(P)の集積体とその粒子間に充填される物質により構成される。ここで3次元的とは多層構造であることを意味し、単層構造又は2次元フォトリック結晶と機能的に差異がない少層構造は含まない。層数としては、用途により好ましい数はことなるが、3次元フォトリック結晶の機能を発揮するためには、少なくとも3層以上であることが好ましく、更に好ましくは5層以上、特に好ましくは10層以上である。

粒子間に充填される物質としては、気体、液体、固体のいずれも使用することができ、本発明においては特に限定されるものではなく、液体又は固体を粒子間に充填することも可能である。液体又は固体を粒子間に充填した3次元フォトリック結晶としては、液晶を充填した電圧制御により光学特性が変化するフォトリック結晶やシリコン等を蒸着して充填した後、真球状粒子(P)を溶解等により除去した逆面心立方格子構造のフォトリック結晶などが研究されている。

但し、粒子間に充填される物質は、一般的には空気又は空気のような不活性な気体であり、無形のものであるため、真球状粒子(P)の集積体が3次元フォトリック結晶であると言える。

【0009】

真球状粒子(P)の集積体は、一定の規則性、即ち、周期性を有するように集積した構造体である必要があり、その周期構造は、立方最密充填構造及び六方最密充填構造の少なくとも一方である。

ここで立方最密充填構造及び六方最密充填構造とは、いずれも最密充填構造であって、充填率は74体積%である。

立方最密充填構造は、面心立方格子構造とも呼ばれ、正四角形の単位格子の各頂点および各面の中心に粒子が位置し、最稠密面をABCABCABCの順に重ねた構造となっている。

六方最密充填構造は、単位格子を正六角柱で表し、この正六角柱の上面および底面の各角および中心と、六角柱の内部で高さ1/2のところ、3つの粒子が存在する。底面の中心に位置する原子は、底面の角の6粒子および上下の各3粒子(計12粒子)と接しており、最稠密面をABABABの順に重ねた構造となっている。

真球状粒子(P)を生産効率よく、一定の規則性、即ち、周期性を有するように集積して得られる構造としては、立方最密充填構造又は六方最密充填構造であり、通常は両方の構造が混合した構造となる。後述する逆ピラミッド型の穴を形成した基板を使用して、ピラミッドの先端部より順に真球状粒子(P)を集積すれば、立方最密充填構造のみからなる周期構造を作製することもできる。但し、立方最密充填構造と六方最密充填構造はいずれも最密充填構造であり、どちらの構造であっても又は両者の混合した構造であっても、フォトリックバンドギャップの効果等が変化することはない。

【0010】

真球状粒子(P)を集積することにより構成される最密充填構造を作製するためには、何らかのテンプレートとなる基板(Q)が必要である。

基板(Q)としては、真球状微粒子(P)を規則的に集積できる基板であれば種々の基板を使用することができ、穴が形成された基板、溝が形成された基板等を使用することができる。これら基板の形状や大きさにより、得られる3次元フォトリック結晶(C)の形状や大きさが決定される。そのため、均一性の高い3次元フォトリック結晶を作製するためには、精度良く穴や溝、チューブ等のサイズが揃った基板が必要である。

一方、基板(Q)として凹凸のない平面基板を用い、その基板上に穴の形成されたスペーサーとして設置して使用することもできる。また、穴や溝が形成された基板(Q)上にスペーサーを設置して使用することもできる。

ここで、スペーサーとは穴や溝が形成された樹脂や金属製の基板であり、基板(Q)上に設置してフォトリック結晶の厚みを制御するためのものを意味する。スペーサーを構成する材料としては、後述の基板(Q)と同様の材料を使用することができるが、加工性の

10

20

30

40

50

観点等から、樹脂製が好ましく、さらに好ましくはシリコン等のゴム製である。

スペーサーに形成される穴や溝に、真球状微粒子(P)のスラリーを充填することができ、スペーサーの厚みを調整することにより、フォトニック結晶の厚みを制御することが可能である。スペーサーを使用する方法は、大面積や厚膜の3次元フォトニック結晶の作製に適している。

スペーサーの設置方法は、基板(Q)上に物理的な接着により設置する方法、接着剤等を使用して設置する方法などが挙げられる。

基板(Q)を構成する材料としては、シリコンやシリカ、酸化チタン等の無機化合物からなるものやアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂や感光性樹脂などの合成ポリマー等からなるものを使用することができる。

10

【0011】

本発明において、溝とは穴よりもアスペクト比(長径/短径、ここで短径とは基板表面の断面の直径)が高い線状のものを意味し、具体的には、アスペクト比が10倍以上のものである(アスペクト比が10倍以下のものを穴とする)。

穴が形成された基板としては、図1のような基板が挙げられる。図1に示す穴の形状は基板表面に対して正確に54.7°の角度をなす逆ピラミッド型であり、このような極めて精度良くサイズの揃った穴を有する基板は、光や電子線を使用したリソグラフィー及びエッチング等の公知の微細加工技術により作製することができる。

例えば、図1に示す逆ピラミッド型基板は、電子線リソグラフィーと異方性エッチングにより作製することができる。具体的には、シリコン基板状に塗布したレジスト膜を電子線によりパターンニング(電子線リソグラフィー)した後、水酸化カリウム水溶液にて100面を選択的に溶解(異方性エッチング)することにより作製できる。この方法を使用すれば、逆ピラミッド型の穴だけでなく、断面がV字型のアスペクト比が高い溝も精度良く作製することができるし、同様の微細加工技術を利用して、円柱型、柱状型の穴等も作製することができる。

20

その他、無機化合物等からなる平面基板に電子線リソグラフィー等により作製したレジスト膜のパターン自体をテンプレート基板(Q)とすることもできるし、微細加工技術により金型基板を作製し、これを熱軟化点以上に加熱した熱可塑性樹脂等に押しつけパターンを転写する方法(ナノインプリント法)により作製した樹脂製の基板も使用することができる。

30

基板(Q)に形成される穴の形状としては、特に制限されることはないが、例えば、円柱型、柱状型、逆ピラミッド型等を挙げることができる。これらの中で、正確に54.7°の角度をなす逆ピラミッド型が特に好ましい。

1つの穴の大きさ(μm)としては、直径が1~1000であることが好ましく、更に好ましくは5~500、特に好ましくは10~100であり、大きさがこの範囲内であれば、短径と長径が存在してもよい。

穴の深さ(μm)としては、1~1000であることが好ましく、更に好ましくは5~500、特に好ましくは10~100であり、深さがこの範囲内であれば、多層構造の3次元フォトニック結晶を作製することができ、その均一性がさらに良好なものとなる。

【0012】

基板(Q)に形成される溝の断面の形状としては、四角形、三角形(V字型)、円形、台形等が挙げられるが、溝の作製が容易な四角形、三角形(V字型)が好ましい。

40

1つの溝の大きさ(μm)としては、短径が1~1000、長径が10~50000であることが好ましく、更に好ましくは短径が5~500、長径が50~20000、特に好ましくは短径が10~100、長径が100~10000である。

これらの溝としては、溝の両端が切り出されているもの、即ち、基板の端部に溝の両端が存在するものや片端だけが切り出されているもの、又は両端とも切り出されていないものを使用することができる。溝が形成された基板の具体例としては、図2のような基板が挙げられる。溝の作成も上記穴の微細加工技術と同様にして作製することができる。

また、スペーサーに形成される穴や溝の大きさ及び深さとしては、前述の基板(Q)に

50

形成される穴や溝と同程度の大きさであってもよいが、大面積で厚膜の3次元フォトニック結晶を作成するためには0.1~500nmといった大きな穴や溝を使用することが好ましい。

【0013】

真球状粒子(P)の数平均粒子径は、用途によって好ましい粒子径が異なる。例えば、発光素子やセンサーなどの電子部品やバイオ基材に使用されるフォトニック結晶は小さな周期構造であることが好ましいため、真球状粒子(P)の数平均粒子径は、100~5000nmであることが好ましく、更に好ましくは150~3000nm、特に好ましくは200~1500nmである。

真球状粒子(P)の粒度分布はシャープなものであることが好ましく、具体的には変動係数が3%以下であることが好ましく、2%以下が更に好ましく、1.5%以下が特に好ましい。ここで変動係数とは、標準偏差を平均値で除した値の百分率を意味する。

10

粒度分布がこの範囲内であると、極めて欠陥が少なく、均一性の高いフォトニック結晶を作製することが可能となる。

真球状粒子(P)の組成としては、本発明の構成上特に制限されず、種々の有機化合物や無機化合物を使用することができる。スチレン、メチルメタクリレートを主要成分とするポリマーやシリカ等の金属酸化物からなる粒子は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、スチレンを主要成分とする場合、乳化重合法、懸濁重合法、ソープフリー乳化重合法等が挙げられ、シリカの場合、ゾルゲル法等が挙げられる。前述の好ましい平均粒子径及び粒度分布を有する真球状粒子(P)は数多く市販されており、それらの市販品を使用することもできる。

【0014】

20

本発明の3次元フォトニック結晶(C)の製造方法は、真球状粒子(P)の集積ドライビングフォースとして遠心力を使用することを特徴とするものである。

集積ドライビングフォースとは、真球状粒子(P)を基板(Q)に集積させるために働かせる力を意味し、遠心力以外にも、重力、液架橋力等が挙げられる。

重力による真球状粒子の集積方法(自然沈降法)は、前述のように、ブラウン運動や液間架橋等の力を考慮しなければならず、粒子と溶媒の比重、温度、湿度調整による溶媒の蒸発速度など制御するパラメーターが多数存在し、最適な条件を決定するのは容易ではない。更に、粒子径の小さな粒子を使用した場合、集積速度が極めて遅くなり生産効率が悪くなるばかりか、粒子径がサブミクロン以下のオーダーの粒子では沈降が起こらず、周期構造の小さな3次元フォトニック結晶が作製できないといった課題がある。

30

液架橋力とは、粒子間に液体が存在し液面が粒子の高さ以下のときに、液の界面エネルギーを最小にしようとして、粒子同士を引き寄せる方向に働く力である。液量が少ないほど引き寄せる力が強くなるため、最終的に液がなくなると、粒子は最密に充填されることになる。液架橋力法によれば、粒子径の小さな粒子も集積することが可能だが、穴や溝等の凹部を形成した基板に集積することは困難であり、均一性の高いフォトニック結晶を製造することは極めて困難である。

更に自然沈降法と液架橋力法を組み合わせた方法、即ち、真球状粒子の沈降中に溶媒を蒸発させる方法も挙げられるが、この方法は各々単独の方法よりも当然に集積の最適化が難しいものとなる。

【0015】

40

従って、重力や液架橋力等を集積ドライビングフォースとする従来の方法では、LEDや半導体レーザー等の発光素子やセンサー、光スイッチなどに有効な周期構造単位の小さな(特に周期構造がサブミクロン以下のオーダー)3次元フォトニック結晶を作製することは極めて困難である。

本発明の3次元フォトニック結晶の製造方法によれば、集積ドライビングフォースとして遠心力を使用することにより、フォトニック結晶の生産効率を高め、更に従来の方法では作製することが困難である均一性の高い周期構造単位の小さなフォトニック結晶を作製することが可能となる。例えば、遠心力を10G加えると、集積速度が10倍となる。また、5000G程度の強い遠心力を加えると、粒子径が300nm程度の小さな粒子も容易に集積することが可能であり、周期構造の小さな3次元フォトニック結晶を作製することができる。

50

更に、3次元フォトニック結晶の均一性を向上させる方法として、集積条件の最適化が困難である液架橋力を働かせないことが好ましい。具体的な操作としては、集積処理中に溶媒の蒸発を行わないことが重要である。溶媒が真球状粒子(P)の集積前に蒸発すれば、液架橋力が働き、制御困難な因子が1つ増えて操作が煩雑になるし、3次元フォトニック結晶の均一性が損なわれることになる。

【0016】

遠心力とは、遠心力中心から外へと向かう方向の慣性力であり、次式で与えられる。

$$F = m r \omega^2$$

ここで、mは真球状粒子(P)の質量、rは遠心場の中心から真球状粒子(P)までの距離、 ω は角速度(回転数 $\times 2\pi$)である。rは、正確には遠心場の中心(遠心機の中心)から真球状粒子(P)までの距離であるが、粒子は常に移動するので、便宜上遠心機の中心から基板(Q)までの距離として扱う。

使用する遠心力の強さとしては、粒子径や粒子の比重により好ましい強さは異なるが、生産速度向上の観点からは強い方がよい。但し、規則性の高い均一な真球状粒子(P)の集積体を作製するためには、遠心力の強さだけでなく、処理時間、粒子スラリーの濃度、溶媒の蒸発速度等のパラメーターを最適化する必要がある。

例えば、真球状粒子(P)として数平均粒子径が500nmのポリスチレン粒子、基板(Q)として直径が10 μ mの正方形の穴径を有し、深さが12 μ mの図1に示す逆ピラミッド型の穴が形成された基板を使用した場合のこれらパラメーターの好ましい範囲は、生産効率及び得られるフォトニック結晶の均一性等の観点から以下の通りである。

遠心力の強さとしては、10~10000Gであることが好ましく、更に好ましくは100~8000G、特に好ましくは500~5000Gである。

処理時間としては、遠心力の強さによっても異なるが、5~3600分であることが好ましく、更に好ましくは10~1000分、特に好ましくは15~120分である。

真球状粒子スラリーの濃度としては、真球状粒子スラリーの量によっても異なるが、0.01~20重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.02~15重量%、特に好ましくは0.05~10重量%である。

真球状粒子スラリーの調製方法としては、真球状粒子を水等に界面活性剤や超音波分散機を使用して分散することにより調製できるが、水中にて原料モノマー等からソープフリー乳化重合等により真球状粒子を合成して、そのまま真球状粒子スラリーとして用いることが好ましい。

溶媒の蒸発は、前述のように、集積処理中に行わないことが好ましい。

【0017】

具体的な製造方法としては、基板(Q)に形成した穴もしくは溝、又は基板(Q)に設置したスパーサーに形成した穴もしくは溝に、真球状粒子(P)のスラリーを充填し、基板(Q)の表面に対して垂直に遠心力を加えて穴もしくは溝に真球状粒子(P)を集積する方法である。

真球状粒子(P)をそのまま使用するのではなく、溶媒に分散したスラリーとして使用するのは、粒子に機動性を持たせるためである。溶媒がない場合又は溶媒が蒸発してなくなった場合、粒子間や粒子と基板間において直ちに固着が起こり、粒子の機動性が無くなるため、均一性の高い3次元フォトニック結晶を作製することができない。

ここで溶媒とは、真球状粒子(P)を溶解せず、分散させることができるものであれば本発明の構成上特に限定されず、水やアルコール、アセトンやトルエンなどの有機溶剤等を使用することができる。クリーンプロセス等の観点から、溶媒として水、低級アルコール又はこれらの混合溶媒を使用することが好ましい。

粒子のブラウン運動は規則的な集積を促進するため、遠心力の強度を定期的に増減させる、温度を高くする、何らかの振動を与える等、粒子に更に機動性を付与する方法は、均一性の高いフォトニック結晶を作製する方法として有効である。

【0018】

基板(Q)の表面に対して垂直に遠心力を加えるとは、真球状粒子(P)が 基板(Q)

の表面、穴や溝が形成された基板であれば、穴や溝の底部に対して垂直な力によって集積されることを意味する。具体的な方法としては、遠心力の増加に伴って基板(Q)を設置した遠心管の角度が変化する、所謂、スイングローター型)の遠心機を使用する方法や遠心力が強い場合であって、遠心力がかかる方向に対して垂直に基板(Q)を設置することができる遠心機を使用する方法等が挙げられる。後者の方法において、遠心力が強い場合とは大凡500G以上の遠心力を加える場合を意味する。遠心力が大きくなると重力の影響が無視できるからである。

これらの方法に使用できる遠心機としては、市販されている多くの遠心機を使用することができる。例えば、冷却高速遠心機H2600、H923、H2000B、小型卓上遠心機H11NA、H19FMR(コクサン社製)、高速冷却遠心機GRX250、SRX201(トミー精工社製)などを使用することができる。使用できるローター(遠心管)としては、前者の方法の場合は、RF109L、RF127(H19FMR用)やSH1(H2600用)などが使用でき、後者の方法の場合は、DWH1(H2600用)などが使用できる。

10

【0019】

遠心力を基板表面に対して垂直ではなく平行にかける方法によっても3次元フォトニック結晶を作製することができる。

この方法は、基板(Q)に形成した溝に必要により上部カバーを設置し、遠心場の外側に位置する溝の片端又はその片端直上の上部カバーに必要により液量調整部を設け、溝に真球状粒子(P)のスラリーを充填した後、基板(Q)の表面に対して平行の方向に遠心力を加えて、溝に真球状粒子(P)を集積する方法である。この方法に使用する装置の概念図を図3に示す。なお、遠心中心から基板(Q)までの距離が短い場合や基板(Q)が大きい場合等には、基板(Q)に形成される溝は遠心場の外側に位置する溝の片端から遠心中心に引いた線上に溝を形成することが好ましい。

20

上部カバーとは、真球状粒子(P)のスラリーの排出を防止する目的で基板(Q)に形成した溝又は基板(Q)全面の上部に設置されるカバーであり、排出のおそれがある場合には設置することが好ましい。

遠心場の外側に位置する溝の片端又はその片端直上の上部カバーに設置した液量調整部とは、溶媒のみを排出し真球状粒子(P)を透過させないフィルターや弁等であって、溶媒の排出速度を任意に調整できることが好ましい。真球状粒子(P)が集積された後において、閉じていた弁を開き溶媒を排出してもよいし、フィルターや適当に開いた弁を使用して真球状粒子(P)の集積過程において溶媒を排出してもよい。但し、フォトニック結晶の均一性向上等の観点から、真球状粒子(P)の集積が完了するまで、溶媒の全部を排出しないことが好ましい。

30

溝に真球状粒子(P)のスラリーを充填した後、基板(Q)の表面に対して平行の方向に遠心力を加えるとは、基板に形成した遠心場の外側に位置する溝の片端断面に対して垂直に遠心力をかけることを意味する。従って、真球状粒子(P)は遠心場外側に位置する溝の片端より順に集積されることになる。

【0020】

前述の方法において、基板(Q)の表面に対して平行の方向に遠心力を加えた状態で、真球状粒子(P)のスラリーを遠心場の内側の片端から充填することにより3次元フォトニック結晶(C)を製造することもできる。この方法によれば生産効率が更に高くなり、連続的な製造方法として極めて有効である。

40

この方法に使用する装置の概念図を図4に示す。遠心中心に真球状粒子(P)のスラリーを滴下し一時的に溜めておくための凹部(WP)があり、その周囲に基板(Q)を設置する。基板装着部(QS)は凹部の壁が除去されており、基板(Q)に形成された溝の底部とWPの底部が同じ高さとなるように設計及び設置することが好ましい。本発明の構成上、基板装着部(QS)の数に制限はなく、多数も受けることにより、更に生産性が向上する。

上部カバーを設置する場合には、遠心中心に真球状粒子(P)スラリーの供給部(WI)を設けておき、ここから遠心中心にスラリーを滴下することができる。

【0021】

50

遠心力を基板表面に対して平行にかける方法に使用できる遠心機としては、市販されているスピコーター等を使用することができる。例えば、1Hシリーズ（ミカサ社製）、AC Tシリーズ、ASSシリーズ（アクティブ社製）、K359シリーズ（共和理研社製）等が挙げられる。

スピコーターの回転数としては、回転半径等によって好ましい回転数が異なるが、前述の強さの遠心力が加わるように調整することが好ましい。

【0022】

基板（Q）の穴や溝、又は基板（Q）に設置したスペーサーに形成した穴又は溝の中に作製された3次元フォトニック結晶は、粒子同士を固定化することにより、周期構造を崩すことなく基板（Q）又は基板（Q）上から取り出すことができる。また、スペーサーは容易に取り外すことができる。

10

粒子同士を固定化する方法としては、熱有着する方法が一般的であり、真球状微粒子（P）が有機化合物からなる場合だけでなく、無機化合物からなる場合にも適用することができる。例えば、真球状微粒子（P）がポリスチレンからなる場合には、90 付近にて1~5分程度熱処理することにより固定化することができ、シリカの場合も500 付近にて1~5分程度熱処理することにより固定化することができる。

その他の方法としては、真球状微粒子（P）に反応性官能基を導入し、その官能基と反応する基を有する架橋剤を加えて化学的に結合する方法が挙げられる。

基板（Q）から取り出さずに使用する場合には、粒子同士はファンデルワールス力或いは静電的引力等により物理的に吸着しているため、上記のような固定化を行わなくてもよい場合がある。

20

基板（Q）から取り出す具体的な方法としては、上記の方法により固定化した3次元フォトニック結晶を粘着テープ等を表面に付着させて物理的に取り出す方法や基板（Q）を酸やアルカリ、有機溶剤等を使用して除去する方法等が挙げられる。

【0023】

3次元フォトニック結晶の均一性の評価方法としては、反射スペクトルを測定することにより行うことができる。反射スペクトルのピークは、フォトニックバンドギャップに由来するものであり、そのギャップに対応する特定波長の電磁波をフォトニック結晶に照射すると検出される。

3次元フォトニック結晶の均一性が高いとピークがシャープに検出され、均一性が低いとピークがブロードになる。或いは均一性が低すぎるとピーク強度が極めて弱くなり、そのような均一性が低い周期構造体はもはやフォトニック結晶と呼ぶことはできない。

30

特定波長の電磁波としては、線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、ミリ波、マイクロ波等が挙げられる。これらのうち、X線、紫外線、可視光線、赤外線を使用することが好ましく、更に好ましくは、波長100~1000nmの紫外線、可視光線、赤外線であり、特に好ましくは、波長300~750nmの紫外線、可視光線である。

反射スペクトルの検出装置としては、汎用の分光光度計等を使用することができる。例えば、分光測光装置PMA-11（浜松ホトニクス社製）、マルチスペクトロフォトメーターATRAS-25、FTIR-IRT-3000（日本分光社製）、紫外可視近赤外分光光度計UV-3600（島津社製）、反射測定装置MCPD-3000（大塚電子社製）などが挙げられる。

40

特定の波長の電磁波を周期構造体に照射して得られる反射スペクトルの波長は、主にフォトニック結晶の周期サイズに対応し、例えば、平均粒子径200~300nmの真球状粒子（P）から構成される立方最密充填構造のフォトニック結晶の場合には、200~500nm付近に反射スペクトルが現れる。

【0024】

[実施例]

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特記しない限り部は重量部、%は重量%を意味する。

【0025】

50

< 基板 (Q) の作製 >

(1) 穴を形成した基板 (基板 (Q-1))

外観 ; 図1

穴の形状 ; 逆ピラミッド型

穴のサイズ ; 一辺 $10\mu\text{m}$ の正方形 (断面)、深さ ; $12\mu\text{m}$ 、ピラミッドの角度 ; 54°

基板 (Q) の大きさ ; 一辺 1cm の正方形 (穴の数 ; 5000個)

作製方法 ;

一辺 1cm のシリコン基板 (基板 (Q)) を 1000°C で 1.5 時間、大気中で加熱することにより酸化膜を形成した後、ピラニア液 (硫酸と 30% 過酸化水素水を体積比 $1:9$ で混合したもの) にて洗浄して有機物を完全に除去した。

乾燥後、スピコートによりレジストを塗布し、約 400nm の膜厚のレジスト膜をシリコン基板上に形成した (180°C で 3 分間プリベーク)。レジストは メチルスチレン-クロロアクリレート共重合体 (ZEP520 (ポジ型レジスト)、日本ゼオン社製) を使用した。

このレジスト膜に電子線描画装置にて上記の穴のサイズ等に対応するようにパターンを描画した後、現像液 (ZEP-RD、日本ゼオン社製) に浸漬してマスクパターンを作製した。

BHF (フッ化アンモニウムとフッ酸を体積比 $1:9$ で混合したもの) に数分間浸漬して酸化膜のみを取り除いた後、水酸化カリウム (30%) とイソプロピルアルコール (12%) からなる水溶液に 1 時間浸漬して、異方性エッチングを行った。最後に、酸化膜を BHF にて取り除き、基板 (Q-1) を得た。

(2) 溝を形成した基板 (基板 (Q-2))

外観 ; 図2参照 (基板 (Q-2) を使用した集積システムの概念 ; 図3参照)

溝の断面形状 ; V字型

溝のサイズ ; 幅 $10\mu\text{m}$ 、長さ ; $1000\mu\text{m}$ 、深さ ; $12\mu\text{m}$

基板の大きさ ; 一辺 1cm の正方形 (溝の数 ; 300個)

作製方法 ;

上記の溝のサイズ等に対応するようにパターンを作製して、基板 (Q-1) と同様にして基板 (Q-2) を作製した。

(3) 溝を形成した基板 (基板 (Q-3))

外観 ; 図2参照 (基板 (Q-3) を使用した集積システムの概念 ; 図4参照)

溝の断面形状 ; V字型

溝のサイズ ; 幅 $10\mu\text{m}$ 、長さ ; $350\mu\text{m}$ 、深さ ; $12\mu\text{m}$

基板の大きさ ; 内円半径 0.7cm 、外円半径 1.1cm 、面積 2.1cm^2 (溝の数 ; 300個)

その他 ; 溝の片端 (扇型内側) は切出し形状

溝は遠心場の外側に位置する溝の片端から遠心中心に引いた線上に溝を形成 (上記条件を満たす位置に基板 (Q-3) を設置する)

作製方法 ; 基板 (Q-3) の場合と同様にして基板 (Q-3) を作製した。

(4) スペースを設置した平面基板 (基板 (Q-4))

平面基板 ; 凹凸のないカバーガラス

基板の大きさ ; 一辺 24mm の正方形

スペース ;

材質 ; シリコンゴム、大きさ ; 一辺 24mm の正方形、厚み ; 1mm

形成された穴の大きさ ; 一辺 0.5mm の正方形、深さ ; 1mm

穴の形成方法 ; カッターナイフによりシリコンゴムの中央部を切り取り

スペースの設置方法 ; 平面基板上に静置 (接着剤未使用)

(5) スペースを設置した平面基板 (基板 (Q-5))

平面基板 ; 凹凸のないカバーガラス

基板の大きさ ; 一辺 24mm の正方形

スペース ;

材質 ; シリコンゴム、大きさ ; 一辺 24mm の正方形、厚み ; 2mm

形成された穴の大きさ ; 一辺 15mm の正方形、深さ ; 2mm

10

20

30

40

50

穴の形成方法；カッターナイフによりシリコンゴムの中央部を切り取り
スペーサーの設置方法；平面基板上に静置（接着剤未使用）

【0026】

<実施例1>

基板（Q-1）に、数平均粒子径300nm、標準偏差1.4%、粒子濃度1重量%のポリスチレン粒子からなる真球状粒子（P-1）の水スラリー（3300A、モリテックス社製）を超純水にて10倍に希釈したものを0.1gを滴下し、遠心機（H30R、コクサン社製）を使って、4000Gにて15分間、基板（Q-1）表面に対して垂直に遠心力を加えてポリスチレン粒子を集積した。遠心機には、基板（Q-1）表面に対して垂直に遠心力が加わるように、スイングローター（RF121）に図5に示す遠心管を設置した。

10

遠心集積後、基板（Q-1）を遠心管から取り外し、余分なスラリーを超純水で洗浄しながら除去し、40℃で12時間乾燥することで、3次元フォトニック結晶を得た。

【0027】

<実施例2>

真球状粒子（P-1）の水スラリー（3300A、モリテックス社製）の代わりに、数平均粒子径1000nm、標準偏差1.0%、粒子濃度1重量%のポリスチレン粒子（P-2）の水スラリー（4009A、モリテックス社製）を超純水にて10倍に希釈したものを0.1gを使用すること、及び遠心力の強さを4000Gの代わりに1000Gとすること以外は、実施例1と同様にして3次元フォトニック結晶を作製した。

【0028】

20

<実施例3>

基板（Q-1）に代えて、基板（Q-2）を使用する以外は、実施例1と同様にして長さ1000μmの3次元フォトニック結晶を作製した。

【0029】

<実施例4>

基板（Q-2）に、真球状粒子（P-1）の水スラリー（3300A、モリテックス社製）を超純水にて10倍に希釈したものを0.01gを滴下した後、上部カバーを設置し、スピンのコーター（1H360S、ミカサ社製）を使って、5000Gにて15分間、基板（Q-2）表面に対して平行に遠心力を加えてポリスチレン粒子を集積した（図3参照）。

遠心集積後、上部カバーを外し、余分なスラリーを超純水で洗浄しながら除去し、40℃で12時間乾燥することで、長さ100μmの3次元フォトニック結晶を得た。

30

【0030】

<実施例5>

基板（Q-3）に液量調整弁を設けた上部カバーを設置し、スピンのコーター（1H360S、ミカサ社製）を使って1500Gの遠心力を加えた後、真球状粒子（P-1）の水スラリー（3300A、モリテックス社製）を超純水にて10倍に希釈したものを0.1gを上部カバーのスラリー供給部からスピンのコーターの中心の液溜に0.01g/分の速度で滴下してポリスチレン粒子を集積した。集積処理中において液量調整弁を開き、ポリスチレン粒子が完全に集積した後に溶媒が排出されるように設定した（図4参照）。

スラリーの供給終了5分後にスピンのコーターを停止した後、上部カバーを外し、40℃で12時間乾燥することで、長さ350μmの3次元フォトニック結晶を得た。

40

【0031】

<実施例6>

基板（Q-1）に代えて、基板（Q-4）を使用する以外は、実施例1と同様にして3次元フォトニック結晶を作製した。

【0032】

<実施例7>

基板（Q-1）に代えて、基板（Q-5）を使用する以外は、実施例1と同様にして3次元フォトニック結晶を作製した。

【0033】

50

< 比較例1 >

実施例1において集積ドライビングフォースとして遠心力の代わりに、重力を使用した（自然沈降法）以外は実施例1と同様にしてフォトニック結晶を作製し、その評価を行った。なお、ポリスチレン粒子の集積は、湿度90%、温度7 の冷蔵庫内にて、溶媒の蒸発が起こらないように実施例1と同様に基板（Q-1）にカバーを設置して行った（図5参照）。

7日間保持したが、粒子が沈降せず3次元フォトニック結晶は得られなかった。

【0034】

< 比較例2 >

実施例1において集積ドライビングフォースとして遠心力の代わりに、重力を使用し、湿度90%、温度7 の冷蔵庫内において溶媒の蒸発速度を調整しながら、7日間かけてポリスチレン粒子（3200A、モリテックス社製）を集積した以外は実施例1と同様にして3次元フォトニック結晶を作製した。

10

【0035】

< 比較例3 >

実施例7において集積ドライビングフォースとして遠心力の代わりに、重力を使用し、湿度90%、温度7 の冷蔵庫内において溶媒の蒸発速度を調整しながら、7日間かけてポリスチレン粒子（3200A、モリテックス社製）を集積した以外は実施例6と同様にして3次元フォトニック結晶を作製した。

【0036】

20

実施例1～7、比較例1～3の3次元フォトニック結晶の評価

得られた3次元フォトニック結晶を以下のような方法により評価し、評価結果を集積の条件とともに表1～3に示した。

【0037】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基板 (Q)	基板 (Q-1)	基板 (Q-1)	基板 (Q-2)	基板 (Q-2)	基板 (Q-3)
集積ドライビングフォース	遠心力 (垂直)	遠心力 (垂直)	遠心力 (垂直)	遠心力 (平行)	遠心力 (平行)
遠心力の強さ (G)	4000	1000	4000	5000	1500
真球状粒子 (P) の組成	ポリスチレン	ポリスチレン	ポリスチレン	ポリスチレン	ポリスチレン
数平均粒子径 (nm)	300	1000	300	300	300
反射スペクトルピーク波長 (nm)	720	2100	720	720	710
反射スペクトルピーク幅 (nm)	90 (675~765)	130 (2040~2170)	85 (680~765)	90 (685~765)	100 (660~760)
平均層数	20	20	20	20	20
周期構造	立方最密充填	立方最密充填	立方最密充填及び 六方最密充填	立方最密充填及び 六方最密充填	立方最密充填及び 六方最密充填
集積時間	15分	10分	15分	15分	15分

【表 2】

	実施例 6	実施例 7
基板 (Q)	基板 (Q-4)	基板 (Q-5)
集積ドライビングフォース	遠心力 (垂直)	遠心力 (垂直)
遠心力の強さ (G)	4000	4000
真球状粒子 (P) の組成	ポリスチレン	ポリスチレン
数平均粒子径 (nm)	300	300
反射スペクトルピーク波長 (nm)	720	720
反射スペクトルピーク幅 (nm)	120 (660~780)	140 (650~790)
反射率 (%)	85	80
フォトニック結晶の大きさ (mm)	0.5×0.5	15×15
フォトニック結晶の厚み (mm)	0.1	0.2
集積時間	30分	30分

【 0 0 3 9 】

【表 3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
基板 (Q)	基板 (Q-1)	基板 (Q-1)	基板 (Q-5)
集積ドライビングフォース	重力	重力 液架橋力	重力 液架橋力
遠心力の強さ (G)	—	—	—
真球状粒子 (P) の組成	ポリスチレン	ポリスチレン	ポリスチレン
数平均粒子径 (nm)	300	200	200
反射スペクトルピーク波長 (nm)	—	540	580
反射スペクトルピーク幅 (nm)	—	300 (400~700)	450 (355~805)
平均層数	—	15	—
周期構造	—	立方最密充填	—
反射率 (%)	—	—	50
フォトニック結晶の大きさ (mm)	—	—	15×15
フォトニック結晶の厚み (mm)	—	—	0.2
集積時間	— (7日)	7日	7日

10

20

30

【0040】

< 反射スペクトルの測定 >

顕微紫外可視分光光度計MSV-350(日本分光社製)を使用して得られた3次元フォトニック結晶の反射スペクトルを測定した。実施例6、7については金薄膜をリファレンスとして反射率を測定した。フォトニックバンドギャップに対応した波長においてピークが検出される。このピークから3次元フォトニック結晶の均一性を判断することができ、均一性が高ければピークはシャープになり、均一性が悪ければピークはブロードになる。また、反射率が高い方がフォトニック結晶の均一性が高いといえる。

40

【0041】

< 電子顕微鏡による観察 >

90にて3分間熱処理を行い粒子間を固定化した後、基板(Q)に粘着テープを貼り付けフォトニック結晶を基板から取出し、電子顕微鏡にて観察して、層の数を数え、併せて周期構造も確認した。

実施例6、7及び比較例3については、外観の観察のみ行った。

50

【 0 0 4 2 】

実施例1及び比較例2の反射スペクトルを図6に示した。

実施例1の3次元フォトニック結晶においては、波長500nmに反射スペクトルピークが検出され、このピークは極めてシャープであることから、結晶の均一性が極めて高いことがわかる。一方、比較例2の3次元フォトニック結晶においては、波長540nmに反射スペクトルピークが検出されたが、このピークはブロードであることから、結晶の均一性が低いことがわかる。

【 0 0 4 3 】

実施例のいずれの製造方法により得られた3次元フォトニック結晶も、反射スペクトルのピークがシャープに検出され、均一性が極めて高い多層構造体であった。また、その製造速度は、集積ドライビングフォースとして重力と液架橋力を利用した比較例2の方法よりも格段に速く、かつ、結晶の均一性も高かった。

自然沈降法は均一性の高い3次元フォトニック結晶を作製する方法として期待できるが、粒子径が小さい場合（比較例1）は、3次元フォトニック結晶を得ることができなかった。

大面積で厚膜のフォトニック結晶の場合（実施例6、7と比較例3）は、反射率及び電子顕微鏡による評価から、均一性の差がさらに顕著に現れることが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 4 】

本発明の製造方法により得られる3次元フォトニック結晶は、LEDや半導体レーザー等の発光素子やセンサー、光スイッチなど応用研究が盛んに行われている用途に適用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 5 】

【 図 1 】 穴が形成された基板（逆ピラミッド型構造）

【 図 2 】 溝が形成された基板（V字溝）

【 図 3 】 概念図

【 図 4 】 概念図

【 図 5 】 スイングローター用遠心管

【 図 6 】 反射スペクトル測定結果

【 図 7 】 電子顕微鏡写真

【 符号の説明 】

【 0 0 4 6 】

Q：基板（テンプレート）

C：上部カバー

SQ：スピンコーター基板

DI：溝部

PIN：固定用ビス

VA：液量調整部（調整弁）

QS：基板装着部

WI：粒子スラリー供給部

WP：粒子スラリー溜

CW：溶媒蒸発防止カバー

OR：オーリング

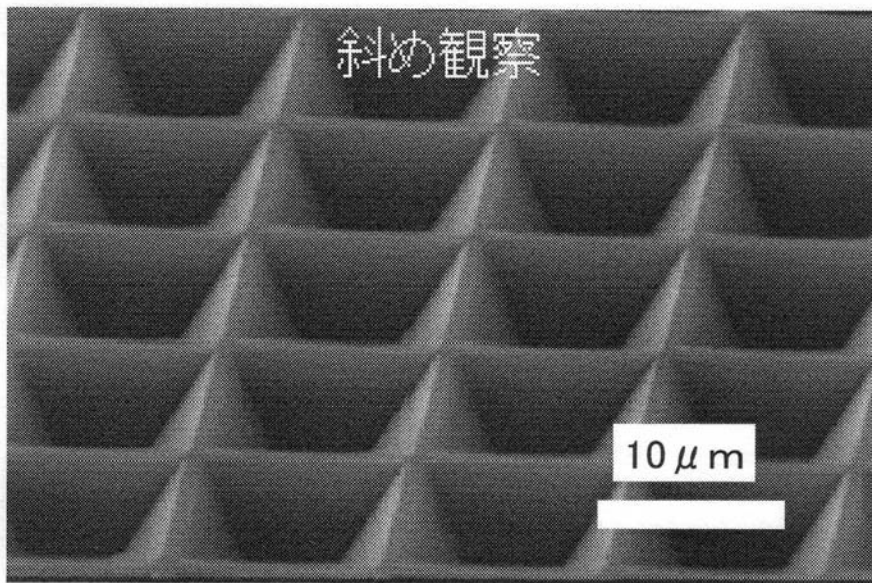
10

20

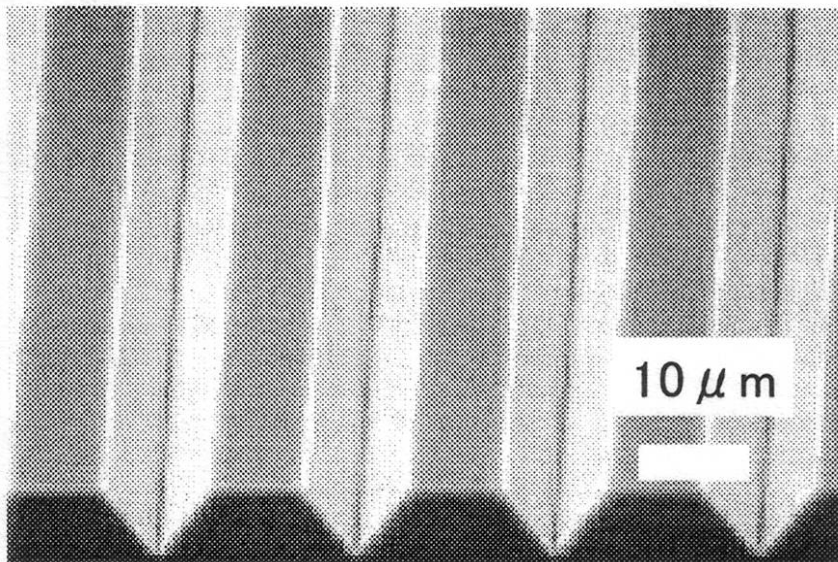
30

40

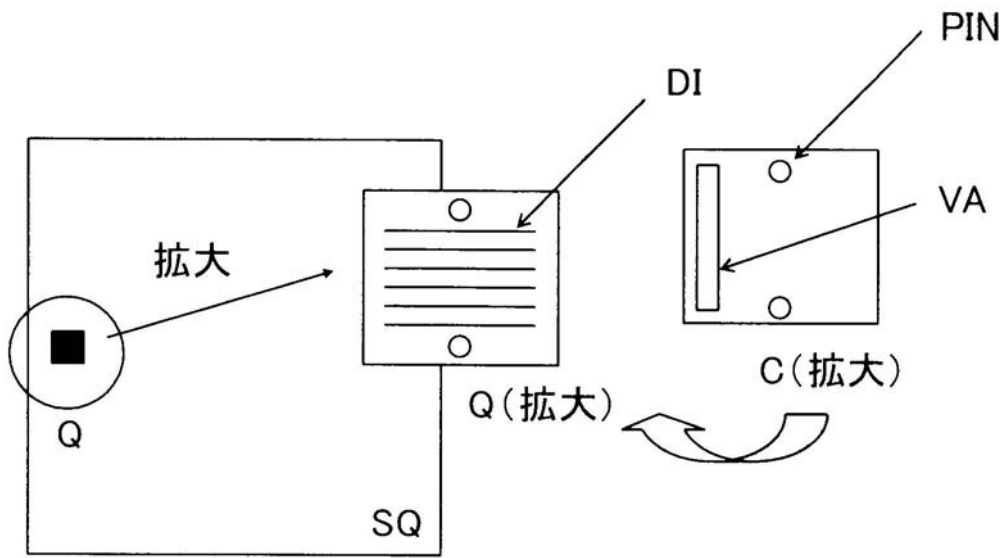
【 図 1 】



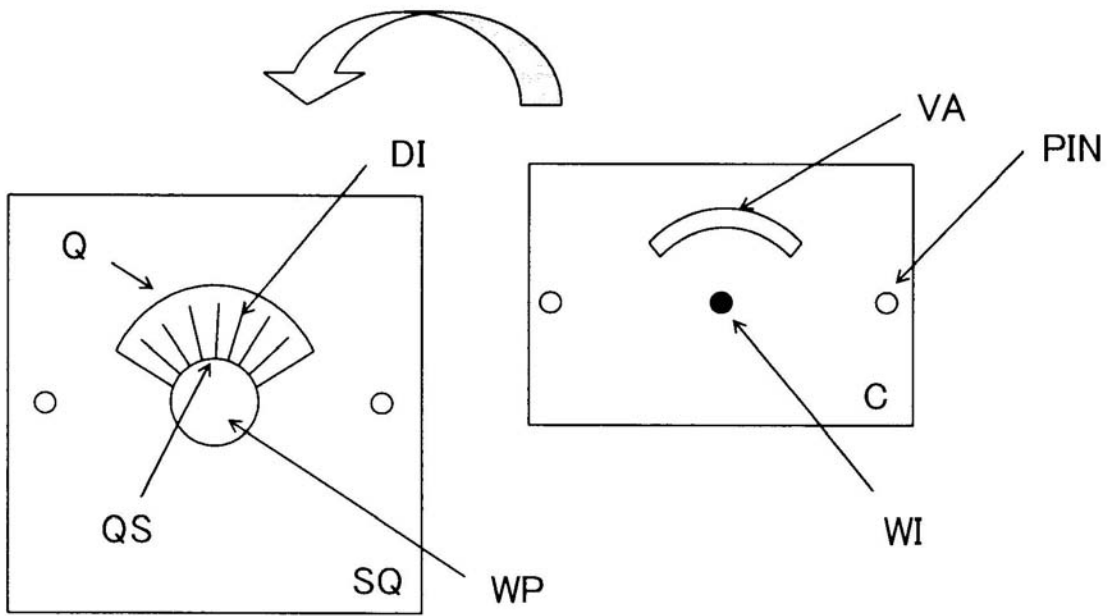
【 図 2 】



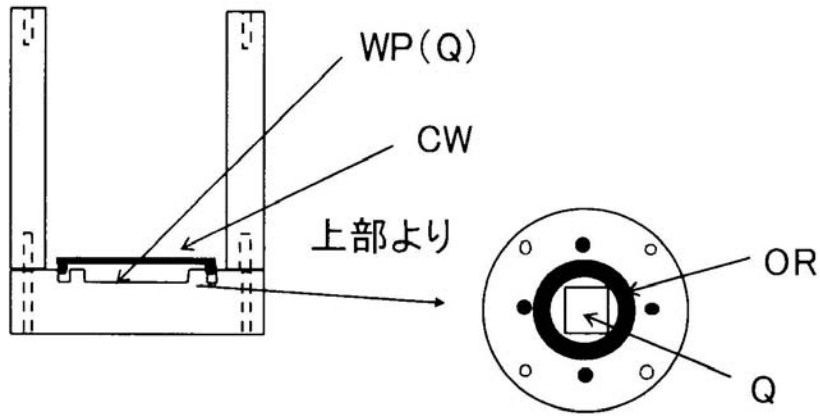
【 図 3 】



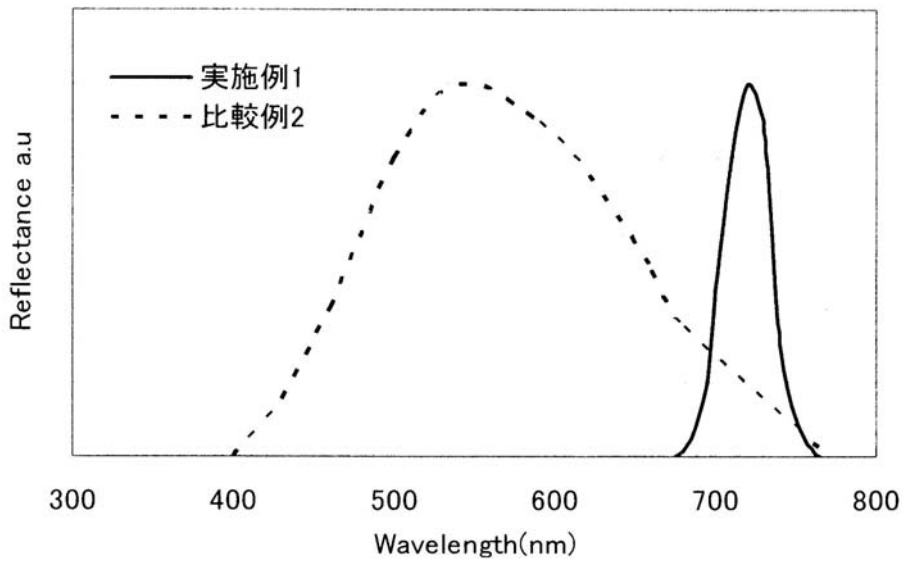
【 図 4 】



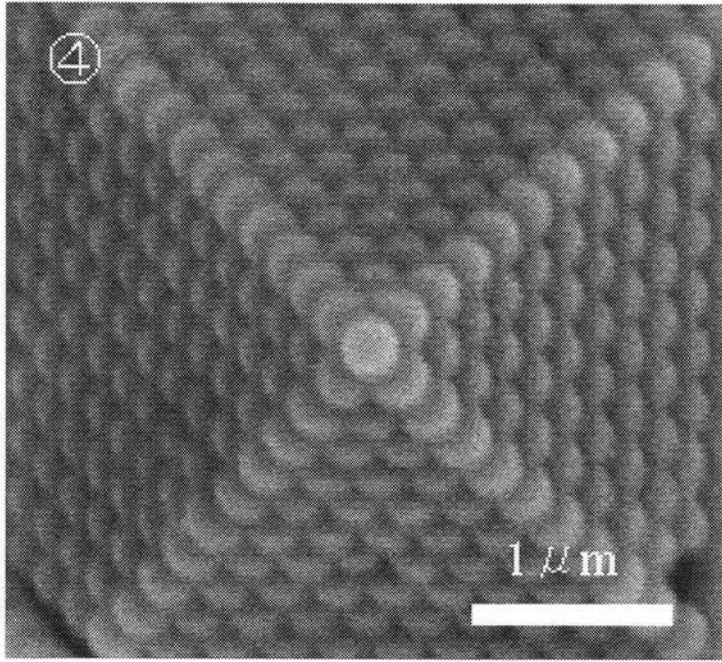
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 谷村 敏博

京都府京都市東山区一橋野本町1-1-1 三洋化成工業株式会社内

Fターム(参考) 2H147 BF04 BF05 EA02D EA13C EA13D EA16D FC01 FD08 FF08