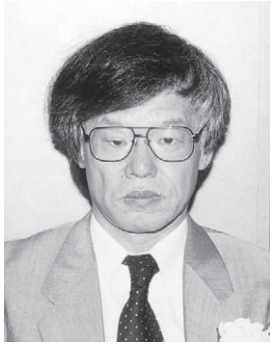
第52回 東レ科学振興会科学講演会記録
平成14年9月13日　東京 有楽町朝日ホール

自然に学ぶナノ材料



東京都立大学大学院工学研究科教授　**益田　秀樹**

都立大学の益田です。この度は、東レ科学振興会の科学講演会でお話しする機会をいただき大変光栄に存じております。本日は、「光をあやつる・光をつかむ」というテーマのもと、私は「自然に学ぶナノ材料」というタイトルで話をさせていただくことにしています。本日の講演の内容は、現在、様々な分野で話題になっているナノテクノロジーに関するものですが、ナノテクノロジーに対してこのようなアプローチの仕方もあるということで聞いて頂ければと存じます。本日の大きなテーマ「光をあやつる・光をつかむ」という点からは、「光をあやつる」のほうにポイントを置いて話をさせていただきたいと思います。

＜ＯＨＰを使いながら解説＞

図１は、本日の話の中心になる材料の写真を示したものですが、左側はハチがつくる自然の規則構造、いわゆるハニカム、右側は本日話をさせていただくナノ構造材料であるアルミニウムがつくる規則構造材料であるポーラスアルミナの写真です。図１からわかるように両者は、非常によく似た構造を持っています。しかし、孔の大きさはハチの巣は約６mm、ポーラスアルミナは約60nm（１nmは100万分の１mm）と、大きく異なっており、ポーラスアルミナの孔サイズは、蜂の巣の10万分の１に相当することになります。

このようにサイズは大きく異なってはおりますが、この２つの構造は、非常に共通した部分をもっています。私どもの研究では、このような自然がつくる構造を参考にしながら、ナノテクノロジー分野で有用な材料、あるいは、様々な機能をもったデバイスをつくることを目指しております。本日は、そのような観点から私どもの研究の一端をお話をさせていただきたいと存じます。

次に、このような規則構造が、タイトルである「光」とどのように関係するかについてお話しさせて頂きたいと思います。**図２**は、通信総合研究所、NTT、帝京大学のグループと共同で研究をしている半導体レーザーを示したものです。図２の半導体レーザーは、ポーラスアルミナの規則構造をもとに半導体を微細加工して作製されたものです。半導体レーザーは、電子と正孔を再結合させて、光を発振させるわけですが、効率的に発振を行わせる仕組み、すなわち「光をあやつる」構造が組み込ま

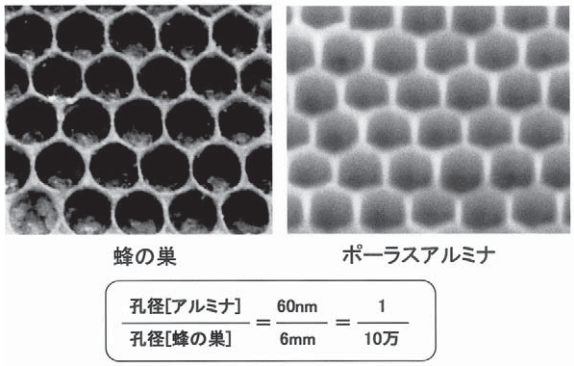


図１　蜂の巣（左図）と陽極酸化ポーラスアルミナ（右図）

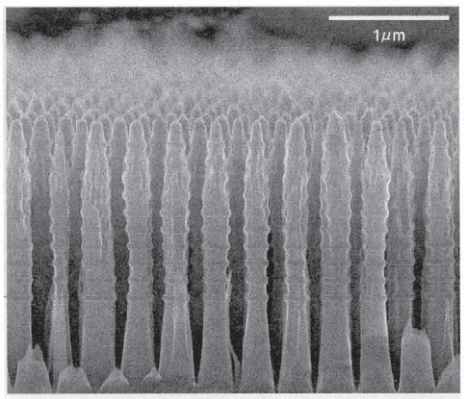


図２　ポーラスアルミナをもとに加工した半導体レーザー

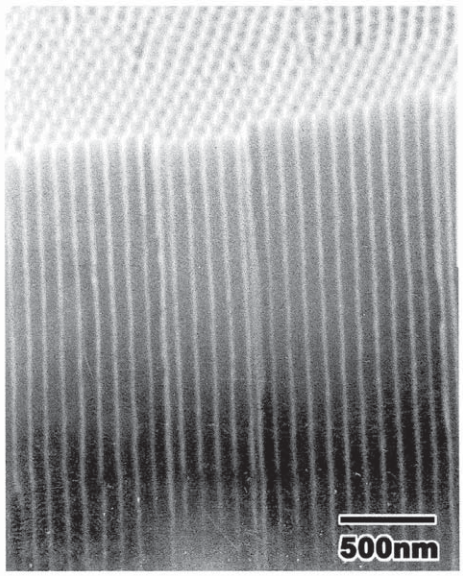


図３　ポーラスアルミナ走査電子顕微鏡写真

れています。ポーラスアルミナという自然にできる構造が、レーザーという典型的な光をあやつる分野で応用できる可能性を示す一例です。

本日の話は、いま申し上げたアルミニウムがつくる規則構造材料、ポーラスアルミナが中心になりますので、この材料についてもう少し紹介しておきます。ポーラスアルミナというとあまりなじみがないかもしれませんが、アルマイトという言葉はたぶんよくご存じだと思います。ポーラスアルミナは、実は、アルマイトと同じものです。アルミニウムは、建材や様々な日用品に広く用いられていますが、アルミニウム自体は、もともと耐食性が低い金属ですので、必ず表面に耐食性の処理をして用いられます。その際、陽極酸化という方法で表面に酸化皮膜をつけますが、その酸化皮膜がアルマイトです。アルマイトは、古くから身近なところで使われてきた材料ですから、ある意味では非常に身近で古くからあるナノテクノロジー材料と言えます。

図３にポーラスアルミナの破断面の電子顕微鏡写真を示します。非常に真っすぐな孔が規則的に配列して形成されているのがよくわかると思います。

図４には、陽極酸化ポーラスアルミナが形成される様子を示します。陽極酸化処理というのは、材料にプラスの電気を印加して電気分解する手法のことです。ポーラスアルミナを作製する場合には、アルミニウムを酸性の電解液中で電気分解しますが、このとき表面に多孔性の酸化皮膜が形成されます。図４において、時間とともに酸化皮膜が成長してきますが、形成された酸化皮膜には、酸の溶解力により孔が形成されます。一旦、孔が形成された部分では、電場の作用により溶解が促進され、選択的な溶解が進行することで規則的なハチの巣構造が形成されることになります。このように、ポーラスアルミナのもつ規則構造は、アルミニウムが陽極酸化され皮膜を形成する際に自然に形成される規則構造であると言うことができます。

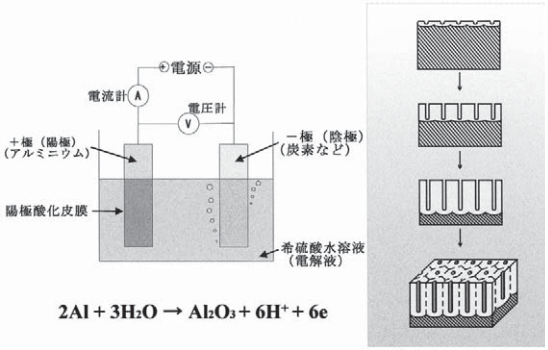


図４　陽極酸化ポーラスアルミナ作製プロセス

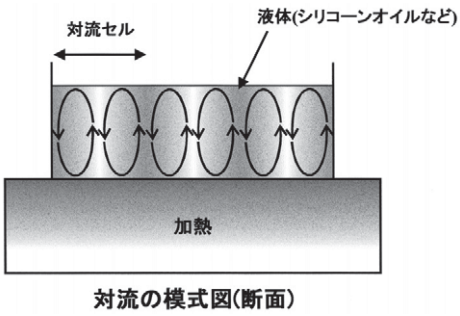


図５　ベナール対流

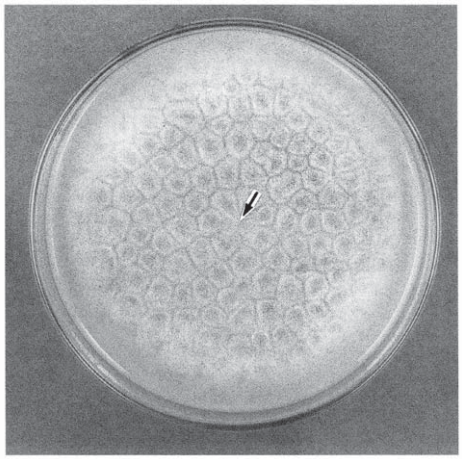


図６　ベナール対流において観察されるセル構造
図中、矢印は欠陥を示す

ポーラスアルミナの構造は、セルと呼ばれる均一なサイズの円筒状の構造の集合体から形成されています。各セルの中心には孔が存在しており、均一なサイズのセルが集合体をつくることで、規則的な蜂の巣構造が形成されることになります。

ポーラスアルミナの規則構造ができる機構を理解するのにちょうどいい例に、ベナール対流において観察されるセル構造があります。ベナール対流は一定の厚さの溶液を下から加熱したときに生じる対流現象ですが、加熱された溶液が上昇し、液面で冷却され下降することで対流が生じます（**図５**）。**図６**は、そのときの様子を上から観察したものです。観察を容易にするため、金属の微粉末を溶液中にいれてあります。ベナール対流では、対流する液体がほぼ均一なサイズのセルを形成し、これらが密に接することで蜂の巣構図を形成します。形成される構造からもわかるように、ベナール対流のセル構造形成機構とポーラスアルミナの規則構造形成機構には、共通する部分が多くあります。その一例として、セル配列の欠陥部分に観察される特徴的な構造をあげることができます。ベナール対流において、セルの欠陥部（図６中矢印部分）には、特徴的なパターンが観察されます。これは、対流セルに欠落が生じた際、セル全体が配置を変えバランスをとるのではなく、欠陥をとり囲むセルが変形することで欠陥を補償するために生じるパターンです。**図７**は、陽極酸化ポーラスアルミナを作製している際に観察される構造の例ですが、ベナールセルと類似した特徴的なパターンが形成されていることがわかります。このような点からもベナール対流におけるセル構造とポーラスアルミナのセル構造が共通した原理にもとづいて形成されていることが伺えます。

ポーラスアルミナにおけるセル構造は酸化アルミニウム、すなわち固体において観察される構造であり、他方、ベナール対流における構造は溶液中で形成されるという点で大きな違いがあります。また、セルの大きさについても、ポーラスアルミナの場合では数十nm、ベナール対流では数cmと、大きく異なっています。このように、一見大きく異なる現象が、共通の原理にもとづいて形成されているという点は、非常に興味深いといえます。

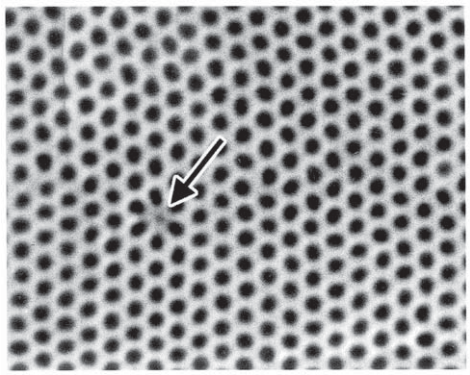


図７　陽極酸化ポーラスアルミナセル配列において観察される欠陥

図８　アルミニウム地金からはずした
ポーラスアルミナメンブレン

以上のように、ポーラスアルミナでは、均一なサイズの円柱状のセルが密に集合体を形成することで規則的な蜂の巣構造がかたちづくられるわけですが、このとき重要なのは、１個１個のセルの力が均一であり、バランスしているという点です。このように、均一なサイズの構成単位がバランスして規則構造を形成する機構は、自然界で規則構造が形成される際の基本原理の一つであるといえます。また、自然界だけではなく、ナノ構造材料をつくる場合にも重要な条件になります。

次に、ナノ構造材料としてのポーラスアルミナの特徴についてお話をしたいと思います。陽極酸化後ポーラスアルミナを地金のアルミニウムからはずした写真を**図８**に示します。陽極酸化後ポーラスアルミナは、地金アルミニウムからはずして、板状試料とすることができます。規則的なナノ構造が板状試料として得られる点は、陽極酸化ポーラスアルミナの大きな特徴の一つです。いくら微細で規則的な構造が形成可能であったとしても、それを実際にデバイス作製に利用するためには、それらを適当な大きさでハンドリングできることが必要になります。扱い易い板状試料が得られる点は、ポーラスアルミナのナノ構造材料として有利な特徴の一つであるといえます。

図９は、ポーラスアルミナの細孔の大きさを図示したものです。微細構造材料は、その構造の細かさに応じていくつかの領域に分類されます。図９において、比較的大きなサイズの構造が属する領域は、マクロスコピック領域と呼ばれ、LSIに代表される半導体微細加工技術の領域に対応しています。一方、原子や分子のサイズに対応する微小な領域は、マイクロスコピック領域と呼ばれます。これらの中間の領域は、メゾ（中間）という意味で、メゾスコピック領域と呼ばれます。このメゾスコピック領域が、現在、ナノテクノロジー分野で最も関心が集まっている領域といえます。

陽極酸化アルミナの細孔径や細孔周期は、陽極酸化時の条件で制御することが可能ですが、５～400nmの範囲に位置しています。従って、丁度、図９におけるメゾスコピック領域をカバーしているといえます。

陽極酸化ポーラスアルミナのように、ナノサイズの細孔が配列した構造は、ナノホールアレー構造材料と呼ばれています。これは、ナノメーターサイズの孔が配列をつくることで様々な機能を発揮する材料という意味からです。

現在、様々なナノ構造材料が盛んに研究されています。たとえば有名な例ではカーボン

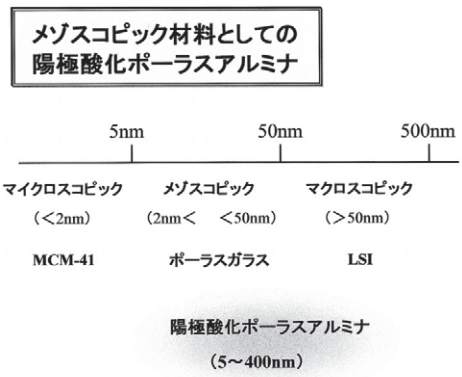


図９　ポーラスアルミナの細孔径

ナノチューブやフラーレン、ナノ微粒子などがあります。ナノホールアレー構造材料もいくつかあるナノテクノロジー用材料の中で基本的な構造材料の一つであると言えます。たとえば、ナノホールアレー材料の孔の中に、半導体を充填することができれば、孔を鋳型として半導体の細いワイヤー(ナノワイヤー)を簡単に作製することが可能になります。このようにして得られる半導体の細線は、ナノデバイスをつくるための重要な材料のひとつです。

ナノホールアレー材料としては、ポーラスアルミナ以外にもいくつかの材料が知られています。ポリマーに直行した孔を形成したトラックエッチドメンブレン、あるいは、ゼオライト等が代表的なものです。ナノホールアレー材料をナノデバイス作製のための出発構造としてとらえたとき、様々な特性が求められます。例えば、孔サイズの均一性や配列の規則性、また、高いアスペクト比（孔深さと孔径の比）などです。これらは、最終的に作製されるナノデバイスの性能に影響を及ぼすことから、ナノホールアレー構造材料にとって重要な特性といえます。ポーラスアルミナは、ナノホールアレー構造材料に要求されるこれらの特性を満たす数少ない材料であり、現在、世界中でいろいろなグループにより基礎・応用両面で活発な研究が進められています。

最近、トップダウンとボトムアップという言葉を耳にする機会が増えたことと思います。これらは、ナノテクノロジーにおける微細加工技術のアプローチの仕方を分類したものです。半導体リソグラフィー技術に代表される、バルクの結晶を刻んで微細化する手法をトップダウン方式、一方、原子、分子を積み上げて集合体を作製し、有用な構造を得ようとするのが、ボトムアップ方式です。どちらの技術も、先ほどのメゾスコピック領域における微細加工を目標に研究が行われており、現在、これらの２つのアプローチがメゾスコピック領域でクロスしようとしています。この領域の研究からは、先端電子デバイスや磁気デバイス、光デバイス、あるいはナノバイオテクノロジーといった様々な革新的な技術や、新しい現象の出現が期待されており、この領域の微細加工を如何に実現するのかがナノテクノロジーのポイントになるということができます。

例えば、半導体レーザーに代表される発光デバイスを作製する場合、効率よく電子と正孔を再結合させる必要がありますが、このためにはバルク中で再結合させるよりも、量子ドットと呼ばれる微小な領域に電子と正孔を閉じ込めて再結合させたほうが高い効率で発光を行わせることができます。この場合、ナノサイズで均一な構造を如何に効率よく作製できるかが重要になります。

現在、微細なナノ構造を作製するための最も一般的な方法は、電子ビームリソグラフィーと呼ばれるものです。電子ビームリソグラフィーは、トップダウン方式による微細加工法の代表的なものですが、電子ビームを使って必要とされる構造を一つずつ描いていく方法です。現在の電子ビームリソグラフィー技術はかなり進歩していて、数十nm位のパターンを描画することが可能ですが、現状では、いくつかの問題があります。その中でも最も大きな問題が描画に非常に時間がかかる点です。とりわけ、描画するパターンが微細になればなるほど多くの時間がかかるようになります。このように、加工に多くの時間がかかるということは、言い換えれば非常にコストがかかる加工法であるいうことを意味しています。

これに対し、材料自身が持っている性質を上手に使って、微細な構造をより効率的に作製できないかというアプローチがあります。いわゆるボトムアップにもとづく微細加工プロセスです。このような試みは、半導体デバイスの作製においても検討がなされており、上述の半導体のナノドットを電子ビームリソグラフィーで作製するのではなく、材料自身が微細で規則的な構造をつくろうとする性質

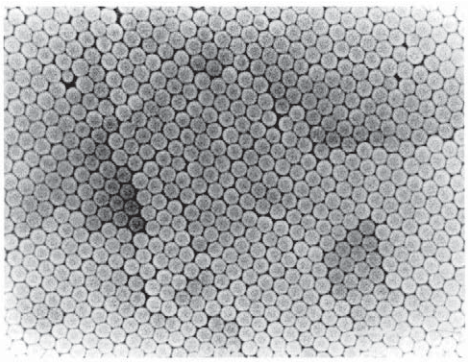


図10　ポリマービーズが形成する周期構造

を利用して作製しようとする試みが行われています。一例として、インジウムリンは代表的な発光デバイス用の半導体ですが、基板の上に水滴が形成されるのと類似の機構で微小な結晶を成長させ量子ドットとすることで、発光効率の向上がはかられています。現時点では、各ドットの大きさを完全に均一にしたり、等間隔にすることは十分にはできていませんが、材料が持っている性質を上手に使って、ナノデバイスを効率よくつくろうとするアプローチの一例ということができます。

材料自身が規則的な構造を形成する性質を利用し、微細加工を試みているその他の例をいくつか紹介します。

材料自身が規則構造を形成する系の中で最も広く利用されているものの一つに均一なサイズの微粒子が集合体を形成する際に生じる規則周期構造があります。**図**10は、均一な粒径のポリマービーズが形成した集合体の例を示したものですが、規則的な周期構造が形成されている様子が確認できます。これは、ポーラスアルミナの場合と同様に、均一なサイズのユニットが集合体を形成することで規則配列が形成されるものの一例ですが、このような構造を使って微細加工を行おうというわけです。

図11は、このような考えにもとづいて形成された微細構造の一例です。サイズのそろったビーズにより規則配列を形成させた後、プラズマエッチングという方法でエッチングを行ない、マスクに対応したポスト状構造の規則配列を形成する方法です。周期的に配列した微粒子がエッチングのマスクとしてはたらき、規則的な円柱構造が形成されています。

このほか、ビーズの規則配列を形成させた後、真空蒸着という方法で金属の蒸気を上から降らせ金属の規則配列を得る方法も検討されています。周期的に配列した微粒子間のすき間が鋳型としてはたらくため、大きさと間隔が揃った金属の規則配列が得られることになります。

ビーズに代えて、蛋白質の規則配列を鋳型に利用しようという試みもあります。蛋白質というのは一つの分子ですから、ある意味では究極のサイズのそろった微粒子と言うことができます。ビーズの配列の場合と同様に、規則配列を形成させ金属蒸着や基板エッチングのマスクとして利用することが試みられています。

このように、ナノスケールで規則的な構造が入手可能になれば、様々な微細加工に利用できる点は、ナノホールアレーの場合でも同様です。ナノホールアレー構造がナノワイヤーやナノドットを作製するための出発構造材料と有用なことがおわかりいただけると思います。

但し、ポーラスアルミナをナノ微細加工に用いる場合、いくつか問題があります。ポー

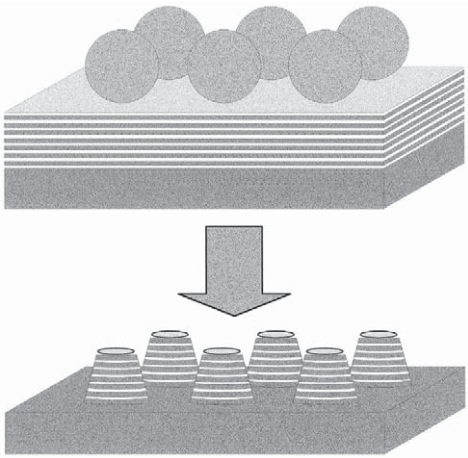


図11　ポリマー周期構造にもとづく微細構造形成法

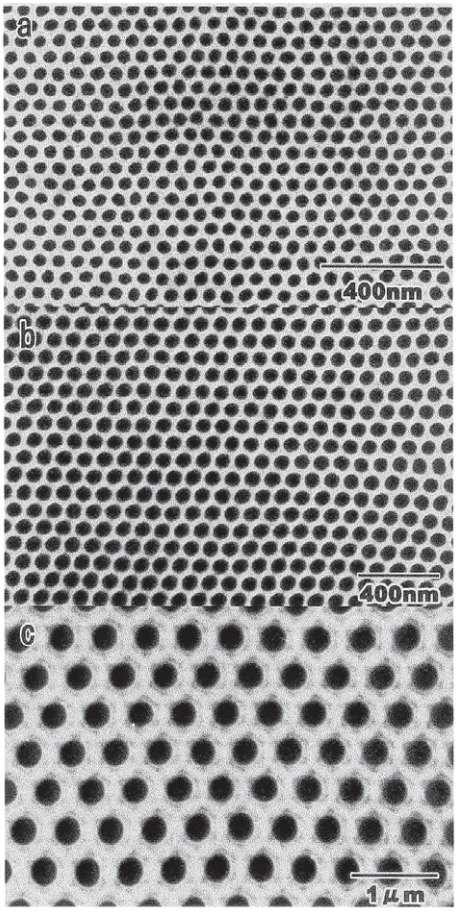


図12　適切な陽極酸化条件のもと得られた高規則性ポーラスアルミナ

ラスアルミナは、酸性電解液中でアルミニウムを陽極酸化すれば得られるわけですが、実は、それだけでは規則性の高いものは得られず、適切な条件で作製した場合にのみ高い規則性を有するものが得られるのです。図12には、適切な条件のもと陽極酸化されたポーラスアルミナの例を示します。高い規則性をもった構造が形成されていることがわかります。このように高い規則性をもったポーラスアルミナを作製するためには、最適な条件を探してあげることが重要になります。

ポーラスアルミナの細孔配列が規則化していく様子をもう少し詳しく見たのが図13です。図13はポーラスアルミナが成長する際の細孔配列の変化を追って観察したものですが、

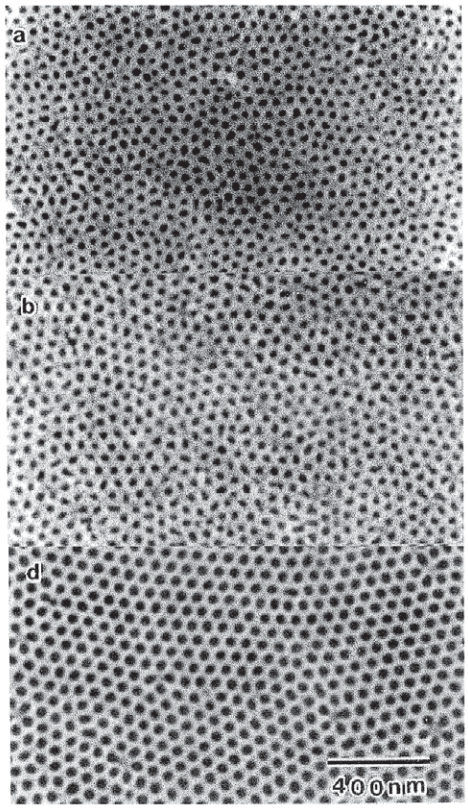


図13　細孔配列の時間変化

時間とともに配列の乱れや欠陥が徐々に減少し規則性が向上していく様子がわかると思います。

しかしながら、より長時間陽極酸化をおこなっても、試料全面にわたって細孔が完全に規則配列した構造が得られるわけではありません。長時間陽極酸化を行なった試料では、かなり広い面積で細孔が理想配列した構造が得られますが、より広範囲で観察を行った場合には欠陥や配列の乱れがみられます。

話を最初の蜂の巣に戻しますが、蜂の巣では、ポーラスアルミナと異なり、巣の配列に基本的に欠陥はみられません。私は蜂の巣の専門家でないので人から伺った話ですが、ハチの巣がつくられるときは、まず最初に一つ目の巣をつくり、その後、それに隣接する巣を順次つくっていきます。つまり、最初の巣を起点にして順次巣を広げていきますから、

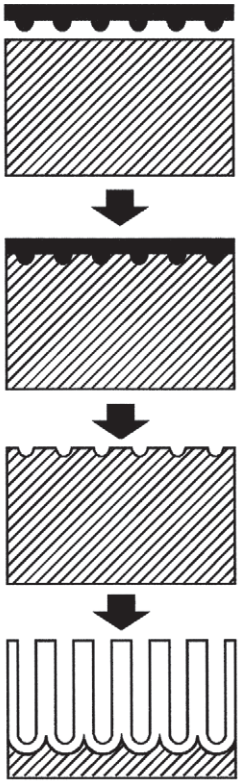


図14　インプリント法による理想細孔配列陽極酸化ポーラスアルミナの形成プロセス

基本的に巣の配列に欠陥は生じないのです。

一方、ポーラスアルミナの場合、セルは一箇所から発生し順次成長していくのではなく、いろいろなところから同時に多数のセルの発生が起こります。成長の過程で、不規則部分は規則部分に取り込まれ、細孔配列の規則性の向上がみられますが、規則配列部分が隣接する境界部ではどうしても欠陥や配列の乱れが残ってしまうのです。この点は、蜂の巣とポーラスアルミナが本質的に異なっている点の一つです。

ハチの巣と同様に試料全面にわたって欠陥のないものをつくれないだろうか、ということで、私どもが試みている方法を次に紹介したいと思います。インプリント法と呼んでいますが、その方法の原理を図14に示します。インプリントというのは印刷のようなものをイメージしていただければいいと思います。

先ほど示しましたように、ポーラスアルミナの細孔配列が形成される場合、初期の配列が乱れた状態から、徐々に規則化が進行しますが、境界部分にはどうしても欠陥が残ってしまいます。これを解決するためには、陽極酸化の初期からそろった状態で孔を発生させてあげればよいという発想で始めたのがこの方法です。最初から孔の発生をそろえてあげるためには、自然の力だけでは難しく、人間が手を貸してあげる方法を使います。

ポーラスアルミナの特徴の一つは、アスペクト比の高い非常に深い構造を作製できる点です。このような構造をナノスケールで、人工的につくるのは、現在の技術では不可能です。但し、浅いくぼみは人工的につくることができます。図14の方法では、インプリントにより浅いくぼみを人工的につくっておき、これを孔の発生開始点にして、深い細孔構造を形成させます。この方法は、人間が手を貸してあげる人工プロセスと、自然が規則構造をつくる性質を足し合わせたような方法といえます。この方法を用いますと試料全面にわたって欠陥のない理想的な細孔配列をもったポーラスアルミナを得ることができます。図15には、このような手法で作製されたポーラスアルミナの例を示します。試料全面に渡って細孔が規則配列した構造が形成されている様子がわかります。適切な条件で作製すると高いアスペクト比で細孔が乱れなく配列された試料を得ることも可能です。

現在、ポーラスアルミナは、様々な分野で

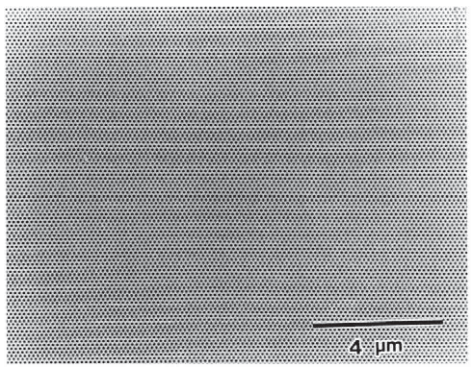


図15　インプリント法により形成された理想細孔配列ポーラスアルミナ

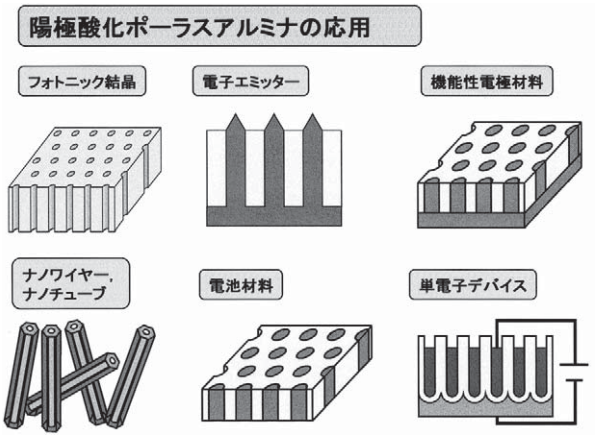


図16　陽極酸化ポーラスアルミナの代表的な応用分野

活発に研究が行われています。図16は代表的なものをまとめたものです。フォトニック結晶に代表される光デバイス、フラットディスプレイ用の電子エミッター、機能性電極等、ポーラスアルミナの規則構造を応用した様々なデバイスが提案されています。以下、これらのいくつかについて簡単に紹介したいと思います。

図17は、フラットディスプレイに用いられる電子エミッターへの応用例を示したものです。ポーラスアルミナは微細な孔が規則的に配列していますから、孔の中に金属を充填すると、ナノサイズの金属柱の規則配列が容易に作製できます。このようにして形成された金属柱の配列に真空中で電場をかけますと、

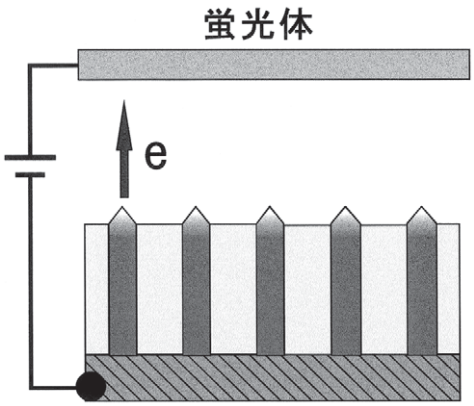


図17　ポーラスアルミナを用いた電子エミッター

電子が放射されます。このような構造は、フラットディスプレイ用の電子源としての応用が期待されています。真空中に放出された電子を蛍光体にあて、発光させることで表示を行うわけです。このような方式のフラットディスプレイは、現在用いられているプラズマディスプレイに比較し低い消費電力で表示が可能になるものと期待されています。

電子エミッターは、金属の先端が細ければ細いほど、効率よく電子が放出されるという性質があります。ポーラスアルミナを鋳型に作製した電子エミッターは、通常のリソグラフィーで作製したものに比べ細い先端をもっていますので、低い電圧で電子を放出できることが期待されています。低い電圧で電子を放出させることが可能になれば、デバイスの低消費電力化や低コスト化に役立ちます。

ポーラスアルミナの孔の中で、金属の代わりにカーボンナノチューブを合成し電子エミッターとして利用しようとする研究も多くのグループにより行われています。カーボンナノチューブは、代表的なナノ構造材料の一つですが、電子エミッターに用いるとシャープな先端形状に由来し、高い効率で電子を放出することが知られています。但し、カーボンナノチューブを電子エミッターとして利用するためには、カーボンナノチューブを基板に垂直に配列させてあげる必要があります。ポーラスアルミナを鋳型にカーボンナノチューブを成長させると、電子エミッターに適した配向したカーボンナノチューブの規則配列を容易に作製することができます。

ポーラスアルミナのもう一つの応用例として分離フィルターをあげることができます。ポーラスアルミナは、ナノサイズの均一な細孔をもっていますし、作製時の条件で細孔径を制御することも可能です。ポーラスアルミナの孔のサイズは数nm～数100nmの範囲にあり、分離技術の分類では精密濾過の領域に

相当します。精密濾過では、現在、とりわけ、生体蛋白やウイルスのような生体関連物質を高精度に分離できる高性能フィルターが求められていますが、高い規則性と細孔の均一性をもったポーラスアルミナは、高精度濾過フィルター用材料としての期待がかかっています。

次に、今回のテーマである「光をあやつる」に関連した応用についてお話ししたいと思います。

ポーラスアルミナの細孔中に金属を充填すると様々な色に発色することが知られています。発色は充填する金属の種類によって様々ですが、とりわけ興味深いのは、金を充填した場合です。バルクの金はご存じのようにいわゆる金色をしていますが、ポーラスアルミナの細孔中に金を充填すると、きれいな赤色を呈します。

この現象と類似していて昔から用いられている現象に、ベネチアグラスに代表される高級グラスの着色技法があります。ベネチアグラスでは、ガラス中に金を少しだけ溶解し、鮮やかな赤色を出します。ガラスに溶解した金は、微小なコロイド粒子として存在していますが、この金のコロイドに由来して鮮やかな赤色が生じるわけです。このような発色は、少し難しい言葉で言うとプラズモンに由来する構造色といえますが、物質としては同一のものでありながら、サイズや構造により異なる光学特性を示す一例です。ポーラスアルミナの孔中で金属を形成しますと、孔が鋳型となり、サイズ、間隔ともに揃った金属の微粒子配列が得られることになりますから上手に金属を充填すれば、非常にきれいな着色を得ることが可能になります。

金は高価ですので、このような技術は実用には供されてはいないのですが、他の金属、特に、ニッケルやスズは、アルミニウム建材の着色に広く使われています。アルミニウム製のサッシや門扉などの多くは、このような方法で着色されています。

このほか、ポーラスアルミナの細孔中に金属を充填すると、単に着色させるだけではなくて、特定の波長の光を反射させたり、透過させたりする性質を持たせることもできます。**図18**は、ポーラスアルミナの細孔中にNiを充填し、選択反射特性をもたせた例を示したものです。このような選択的な反射特性を持った膜は便利な性質を示します。

太陽光を集めてお湯をつくるソーラーコレクターには、可視光を透過し、一方で、赤外線は反射させる特性をもたせる必要があります。もし赤外線が透過してしまうと、せっかく温まったお湯のエネルギーが赤外線として失われてしまうからです。ソーラーコレクターのように、大面積のものを通常のリソグラフィーで作製しようとしても、時間とコストがかかりすぎて実用にはなりません。ポーラスアルミナを用いた太陽光選択反射膜は、自然がつくる微細な構造をうまく利用して、光の性質をコントロールした良い例であるといます。

このほか、ポーラスアルミナの光学的な利用法として、規則的なポーラスアルミナの構造を他の材料に転写して用いる方法があります。**図19**は、ポーラスアルミナの構造をニッケルで置き換えた例ですが、ポーラスアルミナと同じような直行する細孔を有するニッケルの板が形成できているのが確認できます。

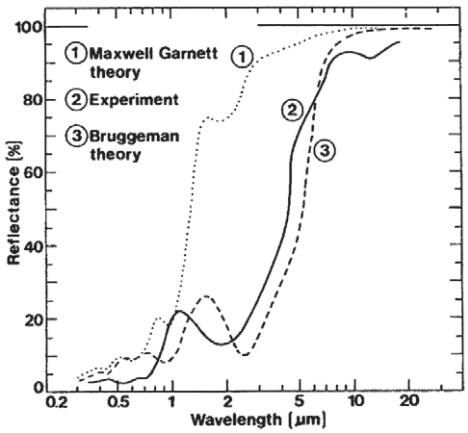


図18　ポーラスアルミナに金属を充填することで作製した光選択反射膜特性 C.G. Granqvist et al., ApplPhys. Lett., vol.35, 268（1979）

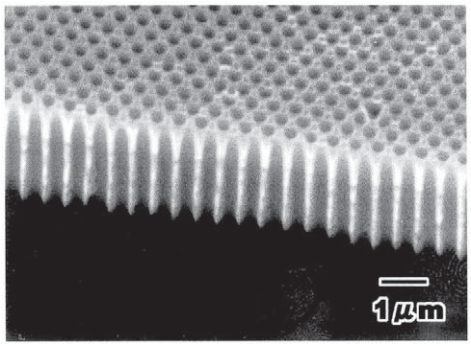


図19　ポーラスアルミナをもとに作製された
ポーラスNi

図20は、作製した多孔性ニッケルの透過スペクトルを示したものです。図20からわかりますように、多孔性のニッケル板は、特定の波長の光だけを選択的に透過する特性を示します。このとき、透過してくる光の波長は、孔のサイズによって決まります。簡単にいえば、孔径よりも波長の短い光は孔を透過できますが、波長の長い光は孔に遮断されて透過できないため、選択的な光透過特性を示すといえます。このように、孔のサイズに応じて電磁波を透過したり遮断したりする性質のあるものを導波管といいますが、多孔性のニッケル板は、光に対する導波管として機能していることになります。また、このような性質を応用しますと特定の波長の光だけを選択的に透過させる光のフィルターをつくることができます。

同様にポーラスアルミナをもとに作製した金属多孔質体の光応用の例を次に紹介したいと思います。この研究は、ある企業のグループが行ったもので、技術面で若干お手伝いさせて頂いたものですが、ポーラスアルミナをもとに金属のホールアレーを作製し、金属からの発光の制御を試みたものです。

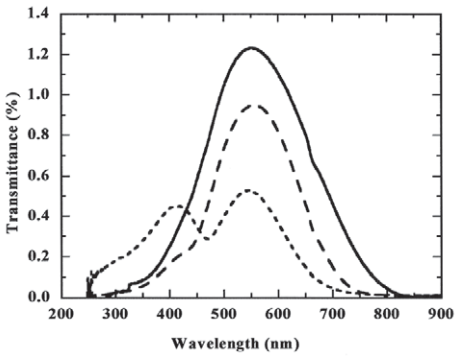


図20　ポーラスNiの光透過特性

物体からの光放射は、黒体放射の原理にもとづき、温度がきまれば発光する光の分布は決まってしまいます。従って、一定の温度条件下では、特定の波長の光だけを選択的に得ることはできません。波長の短い光をたくさん得ようとする場合には、その分温度を高くする必要があるわけですが、それにも限界があります。但し、表面が平滑でなく、多孔性の材料の場合には、これとは異なる発光分布が得られる可能性があります。

この研究では、ポーラスアルミナを鋳型に多孔性のタングステンを作製し、加熱することで発光させ、その発光分布が平滑なタングステンの場合と比較されました（図21）。この場合、光はタングステン自身からから放射されますから、試料の片面の孔は塞がっていても問題ありません。

得られた発光スペクトルの例を図22に示します。平滑なタングステンからの発光に比べ多孔性のタングステンでは、長い波長の光の割合が減少しているのがわかります。これは、孔径よりも波長の長い光（赤外線）は孔から外に出ることができず、波長の短い光のみが選択的に放射されることによると解釈することができます。

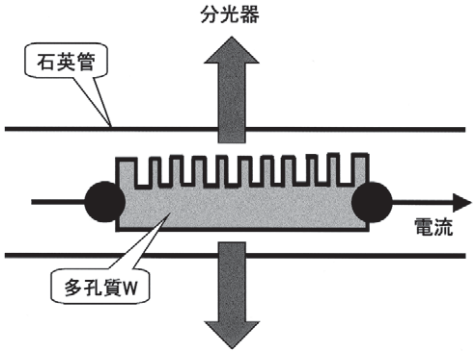


図21　ポーラスWをもちいた光選択放射膜、
M. Sugimoto et al., J. Light & Vis. Env.
vol. 18, 5（1994）を一部改変

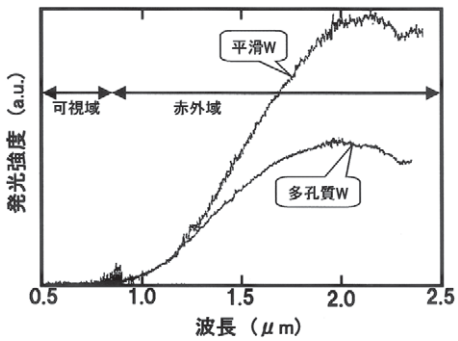


図22　ポーラスW膜の光選択放射特性
M. Sugimoto et al., J. Light & Vis. Env. vol. 18, 5（1994）

この研究は熱の出ない（出方の少ない）電球の開発を目的としたものです。電球では、金属を加熱して光を放射させますが、そのほとんどが赤外線（熱）として放射されています。もし、波長の長い光の放射を抑え、可視光を優先的に放射させることが可能になれば、非常に効率の良い電球をつくることが可能になります。現在の電球では、光に利用されるのは電力のほんの一部で、ほとんどは熱として消費されていますから、電力の節約だけでなく、照明をたくさん使う環境での冷房負荷の低減にも役立つことが期待されます。

上述のように、多孔質にすることによって可視光域の発光の割合を増大できることが確認されましたが、実用には課題が残されています。タングステンは、あらゆる金属の中でも最も高い融点をもち、このため電球にも用いられているのですが、ナノオーダーの多孔質構造とした場合には、融点以下の温度でも構造が変化し、規則構造を長時間にわたって保持することが困難なのです。従って、時間とともに発光スペクトルの選択性は低下してしまうことになります。この事例は、材料の微細化にともなって生じる本質的な問題を示す一例ということができます。すなわち、バルクでは安定なものでも、構造を微細にするのに従ってエネルギー的に不安定になり、最後は安定構造を保持するのが困難になる場合があるということです。ナノ構造材料を利用する際に解決しなくてはならない重要な課題の一つといえるでしょう。

このほか、ポーラスアルミナを使って光を制御する代表的な応用例にフォトニック結晶があります。フォトニック結晶とは、屈折率の異なる物質をいろいろなかたちで周期的に組み合わせたものをいいます。

フォトニック結晶では、屈折率が異なる周期構造に由来し、特定の波長の光だけを反射させたり、あるいは、小さな曲率半径で曲げたりと、従来の技術は困難な様々な光をあやつる技術が可能になるとの期待されています。

自然界にもフォトニック結晶に類似した例がいくつか知られています。その代表例がに宝石のオパールがあります。オパールは、ご存じのように遊色といって、みる角度に依存して様々な色を出しますが、オパールは、既にお話しましたような均一なサイズのシリカのビーズが集合して周期構造をつくったものからできています。シリカと空気では屈折率が異なりますので、周期構造に依存して、光を特定の方向に強めたり弱めたりという現象が起こるのです。

このほか、自然にみられるフォトニック結晶類似の例として、モルフォチョウと呼ばれる非常にきれいな羽根をもった蝶があげられます。この蝶の羽根も顕微鏡で拡大すると規則的な周期構造を持っています。この周期構造に由来して、特定の波長の光が反射されることで鮮やかな色が生み出されます。この蝶の羽根では、このような規則構造により光の伝播が制御されているということができます。

人工的に作製されるフォトニック結晶では、様々な応用が期待されています。フォトニック結晶では、特定の波長の光は反射され、光は内部に入れない性質があります。フォトニック結晶の中に道筋をつくってやりますと、その部分は光が透過できるようになりますので、光の道筋をつくることができます。従来の技術で光を曲げようとすると、大きな曲率をもたせる必要がります。急激に光を曲げようとすると、光が漏れてしまうからです。フ

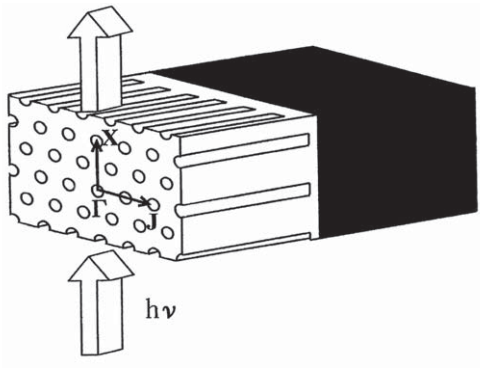


図23　陽極酸化ポーラスアルミナをもちいるフォトニック結晶

ォトニック結晶では、光の入ることができる部分と入れない部分を厳密につくることが可能になりますから、光を90度に曲げたりすることが可能になります。このような技術は、将来、光を用いた集積回路を作製したりするのに重要な技術になると期待されています。

話をポーラスアルミナに戻しますと、規則正しく細孔が配列したポーラスアルミナの断面を観察するときれいな色がみられます。これは、ポーラスアルミナの規則的な細孔配列を光が伝播する際に生じる効果で、高い細孔配列を有するポーラスアルミナがフォトニック結晶としての性質をもつことの証拠です（**図23**）。ポーラスアルミナのように、真っ直ぐな細孔が規則的に配列した構造は、２次元方向に屈折率が周期的に変化する構造をもつことから、２次元フォトニック結晶と呼ばれています。２次元フォトニック結晶では、高いアスペクト比をもった規則的な細孔配列を形成することが必要ですが、従来のリソグラフィー技術では、高アスペクト比の構造を作製することは困難であり、現在、ポーラスアルミナによるフォトニック結晶を用いた様々な光デバイスに期待が寄せられています。

ポーラスアルミナ、あるいは、ポーラスアルミナの規則構造をもとに微細加工を行うことで作製されたフォトニック結晶の応用分野として、前述の導波路やレーザーがあります。冒頭でお話した半導体レーザーは、ポーラスアルミナの規則構造を利用して微細加工し作製されたものですが、フォトニック結晶を構造の中に組み込むことで光の閉じ込め効果を向上させ、高い発振効率を達成しています。

講演の最後に、自然界におけるパターンの発生とナノテクノロジーへの応用に関しお話させて頂きたいと思います。これまでも示してきましたように、自然界には、様々な規則的なかたち（パターン）がみられます。例えば、亀の甲羅は、きれいな六角形のパターンから構成されていますし、複数のシャボン玉が組み合わされた場合にも、規則的な六角形のパターンが生じます。これらは、これまで話をしてきましたポーラスアルミナやハチの巣の場合とは異なる原理にもとづく現象ですが、類似のパターンが形成されるという点では共通する部分をもっていると考えることもできます。このように、自然界でかたちが形成されるメカニズムを参考に、ナノテクノロジー分野で応用可能なパターンの形成を試みた例を紹介したいと思います。

２次元の平面を図形で分割する方法をタイリングと言います。タイルをはるという意味で、亀の甲羅も六角形のタイルによる一種のタイリングといえます。分割する図形を正ｎ角形に限定すれば、２次元平面を隙間なく分割できる図形は、正三角形、正四角形、そして正六角形の３種類しかないことわかっています（**図24**）。このような２次元平面内を分割するパターンの形状は、タイルの並べ方に対応します。図24において、正６角形のタイルは三角格子、正四角形のタイルは四角格子、正三角形のタイルはグラファイト格子にタイルが並べられたときに形成されることがわかります。タイリングは一種の縄張りによる空間の分割です。縄張りによる分割線は、ボロヌイ分割により決定されます。もし、２つの勢力が等しければ、ボロヌイ分割線は２つの勢力中心を結ぶ垂直２等分線になります。タイルの並べ方を変えれば、ボロヌイ分割にもとづいて決定されるタイルの形状も変化することになります。

ポーラスアルミナの場合、これまでに紹介

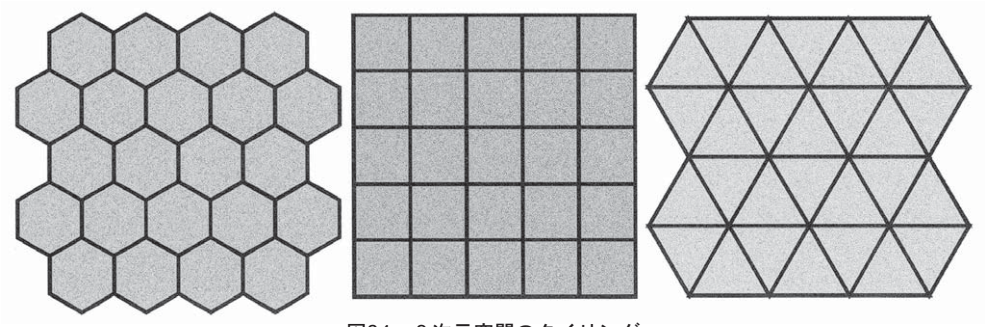


図24　2次元空間のタイリング

してきたように、セルの形状は正六角形であり、正六角形でタイリングされているといえます。ポーラスアルミナのセル（孔）の配置は、三角格子からなっています。三角格子は、空間に最も密にものを充填できる配列です。自然に形成されるポーラスアルミナでは、セルが最も密に充填される三角格子配列が最も安定な構造であり、その結果として六角形のセルが形成されているといえます。自然に形成されたポーラスアルミナでは、六角形以外のセルは観察されません。もし、セル（孔）の配置を、三角格子以外に変えたらどのようなことが起こるでしょうか。**図25**は、セル（孔）配列を三角格子から、四角格子、グラファイト格子に変化させ場合に発生するセルの形状を示したものです。セル（孔）配列を変えるのには、既に示したインプリント法により、孔の発生位置を制御する手法を用いています。

孔の発生位置を四角格子にした場合、各セルは隣接セルとの間で縄張りを形成し、結果として四角のセルを形成します。また孔の形はセルの形に対応しますので、十分なエッチングを施した場合にはセルと同じ四角形の孔が得られます。

セル（孔）の配列をグラファイト格子にした場合には、三角形のセルが形成され、同様にエッチングにより三角形の孔が得られます。これら、四角形や三角形の形状の孔をもった陽極酸化ポーラスアルミナは、自然界ではみられない構造です。

この方法で重要なのは、形状が描かれて形成されるのではなく、構成単位の位置情報を与えることで、後はタイリングの原理により形状が決定される点です。たとえば、電子ビーム描画法で四角形状をつくるためには、四角形のパターンを電子ビーム用いて描かなければなりません。電子ビームの大きさによっては、あまり小さいものは描けないという問題があります。一方、タイリングにもとづく

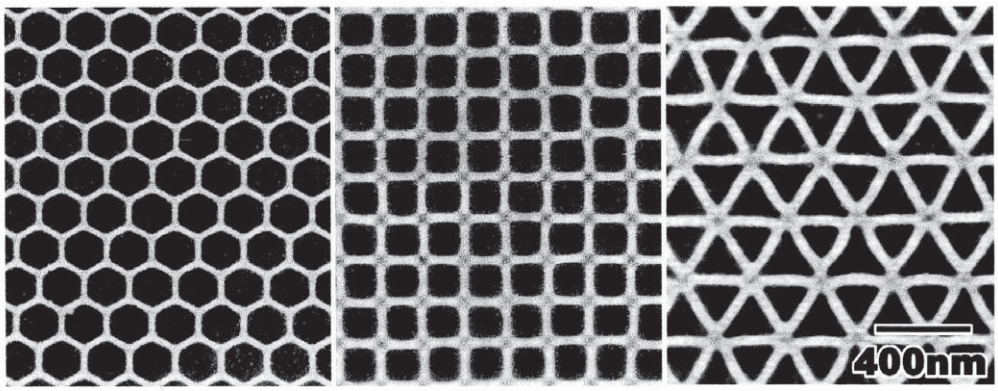


図25　三角および四角孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナ

図26　四方竹の写真

方法では、位置を決めるだけで、かたちは配列にもとづいて自然に形成されますので、同じサイズの電子ビームを使った場合にも、より小さな四角形や三角形をつくることができます。

私どもは、この研究を始めたあと、自然界で四角い形状のものはないかと探してみましたが、丸や六角形のものに比較し意外に少ないことがわかりました。その中の一つに、四方竹と呼ばれる四角形の断面をもったたけのこがあります。**図26**には四方竹の写真を示しますが、成長の途中で型に入れて四角形にするのではなく、自然に四角い断面に成長するものです。ポーラスアルミナの場合も同様ですが、一般に自然界では、四角形というのは不利な存在といえます。例えば、竹の場合では、丸や六角形に比較して四角形の断面をもつものは、機械強度の点で不利なため、自然界では淘汰される可能性が高いと考えられます。

このほか、自然界で四角の断面をもつ構造に海老の眼があります。海老の眼は、四角形の断面をもったチャンネルで囲まれ、中心に位置する検出部に光を集める仕組みをもっています。このように四角形の断面をもったチャンネルによる光学系は、ロブスター・アイ・オプティクス（海老の眼光学系）と言われています。

ロブスター・アイ・オプティクスは、実際に光学分野で使われています。例えば、円筒断面のチャンネルの場合には、光がチャンネルの壁面で反射される際に光軸がずれて広がってしまいますが、四角形の断面のチャンネルの場合には、元の光軸に戻ってくれます。このように、ロブスター・アイ・オプティクスを使うと効率よく光を集めることが可能になります。このような光学系は、適当なレンズ材料がない場合の集光系に用いられます。例えばX線領域では、適当なレンズ材料がないことから、反射光学系で集光を行なう必要がありますが、このときロブスター・アイ・オプティクスを用いると高い効率の集光系を得ることができます。現在、X線天文学の観測目的で衛星に搭載されている器機にもロブスター・アイ・オプティクスが組み込まれています。ロブスター・アイ・オプティクスでは、チャンネル径が小さいものほど高精度に集光することが可能になりますので、将来は、ポーラスアルミナで作製した光学系がこのような分野で用いられる日がくるかもしれません。

最後に、本日のまとめですが、これまで話してまいりましたように、自然からいろいろなものを学んで、特に、自然界で規則的なかたちができるメカニズムを学んで、微細な構造、特にナノ規則構造を効率よく作製できるプロセスが構築できないか、あるいは、自然がつくってくれる規則構造そのものを上手に利用してナノ構造材料がつくれないか、これらが私どものナノ構造作製法を研究する上でのアプローチということができます。

本日は、その中でも光に関連するものを中心に紹介させて頂きました。様々なナノデバイスの中でも光の制御を可能にするものの実現は大きな目標ですので、将来、本講演の主題でもあります「光を操れる」材料がこの研究の中から生まれれることを切望しております。どうもご清聴ありがとうございました。