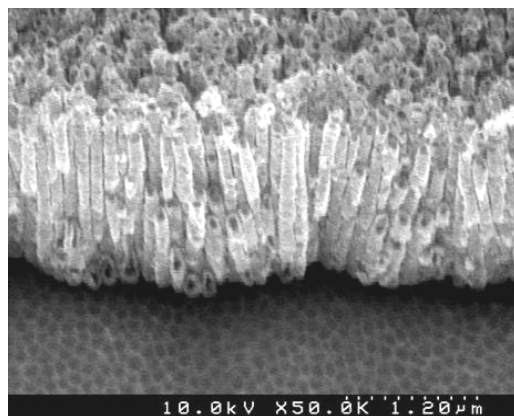


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク、材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-2. 無機材料・金属材料
小項目	1-2-4. ナノ細孔

概要（200字以内）

ナノ細孔の形成技術は、テラビット級の高密度磁気記録媒体や種々のデバイス、光透過特性、パターニングへの応用と、光触媒・光増感太陽電池に応用するための比表面積の拡大への要求から、近年著しい進展がみられる。ナノ細孔形成の手法として湿式法であるアノード酸化ポラス酸化物や微粒子の自己組織化構造を利用した細孔形成法など、それぞれの構造制御性を高めることで、数年以内のより高度な材料開発の実現が期待される。



アノード酸化でTi基板に作製したチタニアナノチューブ

現状と最前線

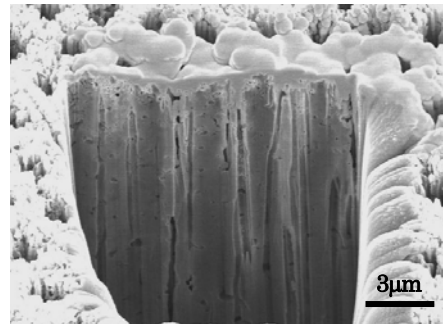
ナノ細孔の形成技術は、規則構造体の集積・配列を利用した高密度磁気記録媒体や種々のデバイス、光透過・反射特性、シリコンの微細加工・パターニングへの応用と、酸化物半導体を光触媒・光増感太陽電池やガスセンサに応用するための比表面積の拡大などへの要求から、近年著しい進展がみられる。ナノ細孔形成の手法は様々であるが、ここでは簡便な化学湿式処理によって自己規則化構造を得るアノード酸化によるポラス酸化物形成と、微粒子の自己組織化構造を利用した細孔形成法、貴金属触媒を利用したシリコンの細孔形成について紹介する。

ここ10年の間に最も注目され発展した例の一つにアノード酸化ポラスアルミナ皮膜があり、生成電圧制御により数十ナノメートルから数百ナノメートルの細孔を自己規則的に配列させることが容易に実現できるため、磁性体や金属、半導体など種々の高機能材料のナノドット、ナノワイヤ、ナノチューブなど微細規則構造体を創製するためのテンプレートとしての用途が広がった。最近30nm以下の間隔でのアノード酸化アルミナの細孔配列を利用し、テラビット級の磁気記録媒体を創製できることが報告され、実用レベルでの研究に入った。アノード酸化ポラスアルミナの応用の詳細についての紹介は他に譲るが、このように金属を電解液中でアノード酸化することで得られるナノ細孔を持つ「自己規則化」アノード酸化皮膜は、Alばかりでなく、TiやNb, Ta, Zr, Hf, W, Mgなど、従来はバリアータイプの薄い酸化薄膜のみが形成されるか、絶縁破壊（火花放電）による溶岩状ポラス皮膜のみが成長すると考えら

れてきた金属や、亜鉛、スズなど酸化物半導体皮膜が得られる金属、InP などの半導体、など多くの素材で作製可能なことが 2000 年以降に相次いで報告され、活発な研究・開発競争が展開されている。ランダムな堆積酸化物ではなく、素地/皮膜界面での酸化膜成長を電解条件で制御できるシンリンダー状セル構造を持つ皮膜が「自己規則化皮膜」と呼ばれる。このようなポーラスアノード酸化皮膜は細孔配列の微細性や規則性に加えて、皮膜自体が半導体であるなど、種々の触媒能を付与可能で、高い比表面積を持ち、安易な湿式法で膜厚や細孔間隔が制御性良く作製できる特徴を持つため、今後の新規な用途の開発を含め高い期待が持たれている。チタンのアノード酸化により作製したチタニアはセル間に隙間が生じてナノチューブを形成するが、最近このようなチタニアナノチューブを用いた高い変換効率を示す色素増感太陽電池への適用例で粒状チタニアに対する優位性が報告され、高比表面積のみならず形状異方性の効果も期待される。

微粒子の自己組織化構造はポリスチレンやシリカなどの真球状粒子を基板に展開し、細密充填に自己集積し形成されるオパール構造（コロイド結晶）であり、テンプレートやマスクとして利用できる。微粒子の間隙部にめっきやゾルゲル法で金属や酸化物を充填し、テンプレート微粒子を溶解除去することでナノ細孔を持つ高比表面積の 3 次元規則構造体（インバースオパール構造）を作製できるため、太陽電池、リチウムイオン電池、電気 2 重層キャパシタを始めとする種々の分野での応用研究が展開されている。微粒子自己組織化構造をマスクとして用いた各種の基板の微細加工も行われている。

シリコンのエッチング技術に関連して、貴金属が溶解促進の触媒として作用することが報告されてきたが、最近、銀、金、白金などの微粒子を付与したシリコン基板を過酸化水素を含むフッ酸に浸漬すると、貴金属粒子が基板を高速度で溶解して沈降し、ナノサイズの細孔を形成することが報告された。触媒粒子とエッチング液の条件によっては螺旋を描いて沈降する場合もあり、新しい半導体の微細加工技術として注目されている。



微粒子集積をマスクとして Si 上へ位置選択的に付与した金触媒により形成された深いナノ細孔の配列 (FIB 断面)

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

①アノード酸化ポーラス皮膜では、孔間隔の制御性、規則配列の完全性、およびテラビット磁気記録媒体の実用化 ②光触媒の可視光応答化 ③微粒子集積体の広範囲での規則配列の確立

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

①自己規則化材料を用いた湿式化学処理法によるナチュラルリソグラフィーの実用化

②ナノ細孔材料を用いた安価で高容量・高効率な太陽電池の実現

キーワード

ポーラス酸化膜, アノード酸化, 自己組織化, ナノチューブ, 3 次元規則構造体

(執筆者：小野幸子)