

陽極酸化ポーラスアルミナ反射光の偏光特性

松田豊稔^{1*}, 角田功¹, 永田正典², 河北隆生²

Polarization properties of reflected light from anodic porous alumina

Toyonori Matsuda^{1*}, Isao Tsunoda¹, Masanori Nagata², Takao Kawakita²

Anodic porous alumina consists of regularly arrayed cells, which are hollow hexagon cylinders made of aluminum oxide with a nanopore at their center. We experimentally investigate polarization properties of the reflected light from a commercially available anodic porous alumina film in the visible region. The experimental result shows that the structural parameters of anodic porous alumina, such as nanopore size and a pore interval (cell size), have a large effect on the polarization properties. This implies that the effective refractive index of the anodic porous alumina can be dominantly determined from the nanopore size and the pore interval.

キーワード：ナノテクノロジー、陽極酸化、ポーラスアルミナ、偏光、サブ波長周期構造

Keywords : nanotechnology, anodic oxidation, porous alumina, polarization, subwavelength periodic structures

1. はじめに

アルミニウムを陽極にして酸性の電解液中で電気分解すると、アルミニウム表面に多孔質の酸化皮膜が形成される⁽¹⁾。この酸化皮膜は、陽極酸化ポーラスアルミナと呼ばれ、その構造はセルと呼ばれる六角柱の集合体で、それぞれのセル(cell)はその中心にナノサイズの微細孔(nanoporous)を持つ酸化アルミニウム(Al_2O_3)の中空柱体である。アルミニウムの陽極酸化処理は、耐食性などアルミ製品の表面処理技術として古くから用いられてきたが⁽¹⁾、近年、ナノサイズの構造が規則的(周期的)に配置したナノ構造体の加工技術として注目され、ナノテクノロジーの分野で広く研究されている⁽²⁾。

陽極酸化ポーラスアルミナでは、電解液の種類や電気分解の電圧や電流など陽極酸化の条件により、細孔径や細孔周期(細孔間間隔)そして微細孔の深さをナノサイズで制御することができる⁽¹⁾。さらに、陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレート(鋳型)にして、ナノロッド、

ナノホールやナノワイヤのような種々の形状や材質のナノ構造体が加工されている⁽³⁾。このように、陽極酸化ポーラスアルミナは、様々なナノ構造体を加工するためのテンプレートとして利用でき、その構造パラメータをナノサイズで制御できるという優れた特徴を有する。

ところで、最近では、陽極酸化ポーラスアルミナが市販されるようになり、陽極酸化ポーラスアルミナに基づく機能性材料やデバイスの研究が、陽極酸化処理の設備や加工技術が無くとも実施できるようになった。本稿では、市販の陽極酸化ポーラスアルミナについて、その可視光領域における反射光の偏光特性を実験により調べる。陽極酸化ポーラスアルミナは、可視光の波長に比べて小さいナノサイズのセルの周期構造体、いわゆるサブ波長構造として、セルの形状やサイズ及び材質に基づく特有の光学特性を持つことが知られている⁽⁴⁾。筆者らは、陽極酸化ポーラスアルミナのセル構造と可視光との相互作用を調べるために、陽極酸化ポーラスアルミナからの反射光の偏光に着目し、偏光パラメータ(反射光のp偏光成分とs偏光成分の振幅比と位相差)の波長依存性及び入射角依存性を調べる。その結果から、陽極酸化ポーラスアルミナの実効屈折率が、その微細孔径及び微細孔の間隔に依存することを確かめる⁽⁴⁾。

¹ 電子情報システム工学系

〒861-1102 熊本県合志市須屋 2659-2
Faculty of Electronics and Information Systems Engineering,
2659-2 Suya, Koshi-shi, Kumamoto, Japan 861-1102

² 熊防メタル

〒861-8037 熊本県熊本市東区長嶺西1丁目4番15号
KUMABOUMETAL Co.,Ltd
4-15 Nishi 1-chome, Nagamine, Higashi-Ward Kumamoto-city,
Kumamoto, 860-8037, Japan

* Corresponding author:

E-mail address: tmatsu@kumamoto-nct.ac.jp (T. Matsuda).

2. 実験結果と考察

2.1 陽極酸化ポーラスアルミナ試料

図1に示すように、陽極酸化ポーラスアルミナは、アルミニウム基板上に、微細孔を持つ酸化アルミニウムの六角柱のセルが規則的に並んだ構造である。本稿では、微細孔を円柱と仮定し、その直径を D [nm]、微細孔の間隔を P [nm]、また微細孔の深さを H [nm] で表す。陽極酸化処理技術の向上により、セルの形状が一様で、セル配置の規則性の高い陽極酸化ポーラスアルミナが実際に加工されている。また、陽極酸化処理の条件により、構造パラメータ (D , P , H) のナノサイズでの制御が可能であり、陽極酸化ポーラスアルミナは、ナノサイズのセルから成る2次元周期構造のデバイスとしての利用が期待されている。

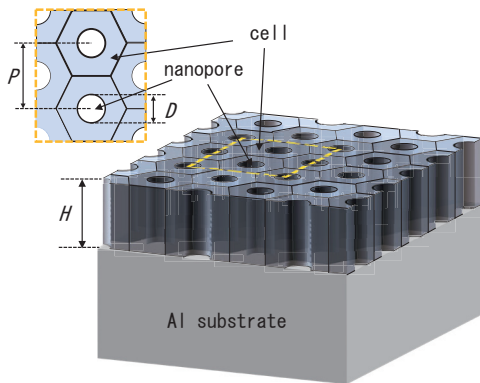


図1 陽極酸化ポーラスアルミナの概略図

本稿では、ドイツの SmartMembranes 社から販売されている構造パラメータが異なる2種類の陽極酸化ポーラスアルミナ SmartPor25 と SmartPor40 について、その光学特性を調べる。SmartPor25 の構造パラメータは $D=25$ nm, $P=65$ nm, $H=1100$ nm で、SmartPor40 は $D=40$ nm, $P=125$ nm, $H=1100$ nm である。図2に、(a) SmartPor25 と (b) SmartPor40 の表面を撮影した倍率50,000倍の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。図2(a)中の白丸は直径25 nmの円、正三角形は1辺65 nmであり、SmartPor25の微細孔径 D が設計値25 nmに、また微細孔間隔 P が設計値65 nmにほぼ近い値であることが確かめられる。同様に、図2(b)中の白丸(直径40 nm)と正三角形(1辺125 nm)から、SmartPor40の微細孔径と微細孔間隔が設計値に近いことが確認される。

このように、陽極酸化ポーラスアルミナ SmartPor25 と SmartPor40 は、誘電体(酸化アルミニウム)でできたセルから成る2次元周期構造で、その周期(つまり微細孔間隔 $P=65$ nm, 125 nm)が可視光の波長(380 nmから780 nm)に比べて小さいサブ波長構造とみなすことができる。サブ波長周期構造では、その形状に起因する特有の光学特性を有することが知られており⁽⁴⁾、SmartPor25 と SmartPor40 は、そのセル構造に基づく光学特性を示すことが予想される。そこで、本稿では、SmartPor25 と SmartPor40 からの反射光の偏光特性を測定し、陽極酸化ポーラスアルミナのセル構造に起因する光学特性を調べる。

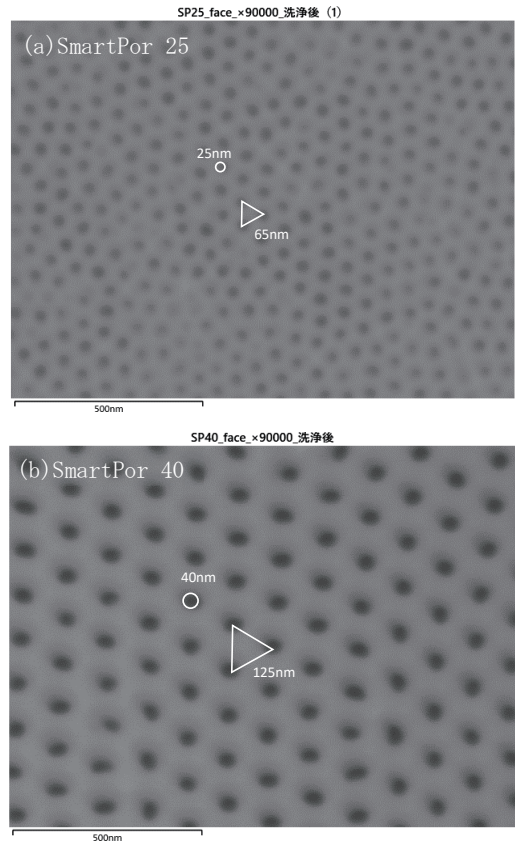


図2 陽極酸化ポーラスアルミナ SEM像(50,000倍): (a) SmartPor25; (b) SmartPor40.

2.2 偏光スペクトル測定

最初に、陽極酸化ポーラスアルミナ SmartPor25 と SmartPor40 からの反射光の可視光領域における偏光特性について調べる。図3に示すように xyz 座標系を定め、試料(SmartPor25またはSmartPor40)をその法線が z 軸と平行になるように配置する。波長 λ の平面光が z 軸から角度 θ で試料に入射し、入射光(の波数ベクトル)と z 軸が作る平面を入射面とする。入射面と x 軸がなす角を方位角と呼び、 ϕ で表す。方位角 ϕ が光学特性に及ぼす影響は、陽極酸化ポーラスアルミナを構成するセルの2次元配置の対称性に関するものである。

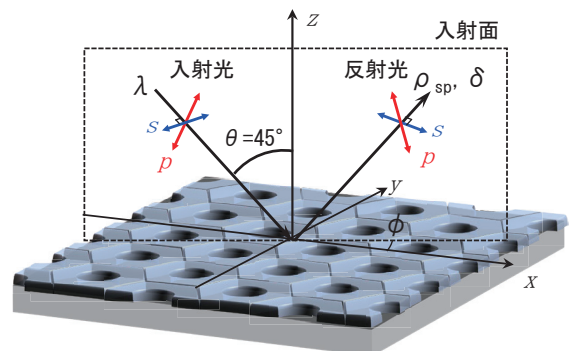


図3 陽極酸化ポーラスアルミナ反射光の偏光スペクトル測定の光学系

図3で、試料に平面光が入射したときの鏡面反射光（以下、反射光）の偏光パラメータ（振幅比 ρ_{sp} と位相差 δ ）をエリプソメータ（大塚電子株式会社 分光エリプソメータFE-5000s）で測定する。ここで、測定する偏光パラメータについて、簡単に説明する。入射光の電界は、入射面に平行な p 成分と垂直な s 成分に分解される。同様に、反射光も入射面内にあり、電界が入射面に平行な p 成分と垂直な s 成分に分解される。反射光の電界の p 成分の振幅と位相をそれぞれ E_p と δ_p 、 s 成分のそれらを E_s と δ_s で表すとき、反射光の振幅比 $\rho_{sp} = E_s/E_p$ と位相差 $\delta = \delta_s - \delta_p$ は、反射光の偏光状態を決定するパラメータである。エリプソメータは、 p 成分と s 成分が同相同振幅の直線偏光が入射したときの反射光の偏光パラメータ ρ_{sp} と δ を入射光の波長 λ を可視光領域で連続的に変化しながら測定する。

図4は、入射角を $\theta = 45^\circ$ に固定して、SmartPor25及びSmartPor40からの反射光の波長領域 $350\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ における偏光パラメータ (a) ρ_{sp} と (b) δ を示している。図中の黒のプロットは、表面を研磨したアルミニウム基板 (Al) を試料としたときの測定結果で、陽極酸化ポーラスアルミナの結果と比較するために表示している。なお、SmartPor25とSmartPor40のそれぞれに対して方位角 ϕ を変えて実験を行ったが、両試料ともに偏光パラメータ ρ_{sp} と δ への ϕ の影響は小さかったので、図4には $\phi = 0^\circ$ のときの結果のみを示す。

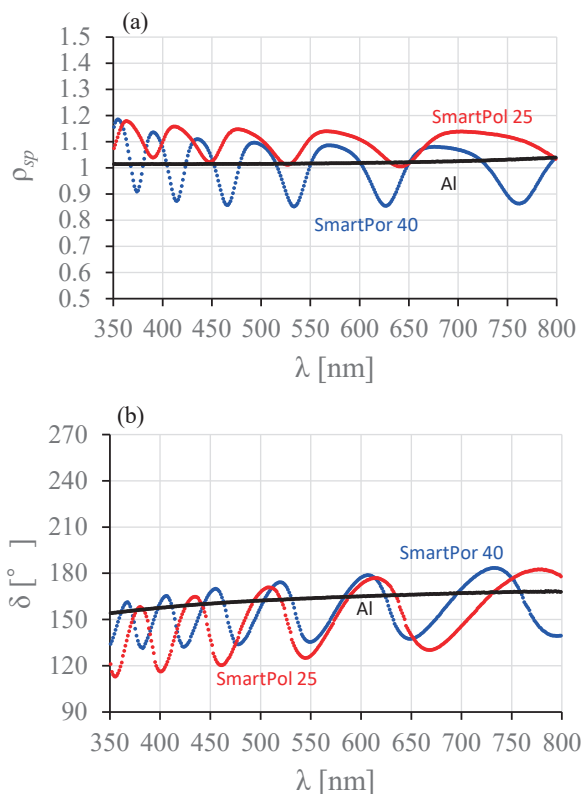


図4 陽極酸化ポーラスアルミナ反射光の ρ_{sp} と δ の波長特性： $\theta = 45^\circ$ ， $\phi = 0^\circ$ 。

図4に示すように、偏光パラメータ ρ_{sp} と δ は、表面研磨したアルミニウム基板は波長を変化してもほぼ一定であるが、SmartPor25及びSmartPor40では振動しており、陽極酸化ポーラスアルミナのセル構造に基づく偏光特性が観測される。波長 λ を変化したときの ρ_{sp} と δ の振動の間隔（つまり、極大値から次の極大値までの波長）は、SmartPor25とSmartPor40で異なっており、これは構造パラメータの微細孔径 D と微細孔間隔 P の違いに起因しているものと考えられる。また、 ρ_{sp} の波長特性では、振動の振れ幅がSmartPor25とSmartPor40において異なっており、構造パラメータ (D と P) の影響が顕著に現れる。

陽極酸化ポーラスアルミナは、セル間隔 (P) が入射光の波長より小さいサブ波長周期構造であり、図5に示すように屈折率が異なる誘電体薄膜によりその光学特性が近似される。この誘電体薄膜に屈折率は、実効屈折率 n_e と呼ばれ、セルの構成媒質である酸化アルミニウムの屈折率 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と構造パラメータ (D や P) により近似することができる⁽⁴⁾。図4で、 ρ_{sp} 及び δ の波長特性の振動の間隔がSmartPor25とSmartPor40で異なるのは、構造パラメータの違いによる実効屈折率の差異に起因するものと考えられる。このように、陽極酸化ポーラスアルミナからの反射光の偏光スペクトルの大まかな特性はその実効屈折率から説明でき、実際に微細孔径 D と微細孔間隔 P により反射光の偏光（つまり ρ_{sp} と δ ）が制御される。

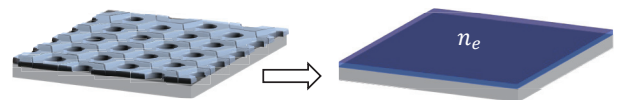


図5 サブ波長周期構造と実効屈折率。

2.3 偏光の入射角依存性

次に、図6に示すように、入射光の波長 λ を 672nm に固定し、入射角 θ を 6° から 50° まで変化したときの試料 (SmartPor25またはSmartPor40) からの反射光の偏光を調べる。光源は半導体レーザー (Edmund Optics 社 Stock #38-992) からのレーザー光を、直線偏光板を通してパワー 2mW の p 偏光とし、試料に照射する。そして、そのときの反射光の偏光パラメータ (ρ_{sp} と δ) を偏光解析装置 (Thorlabs社 PAX1000VIS polarimeter) を用いて測定する。

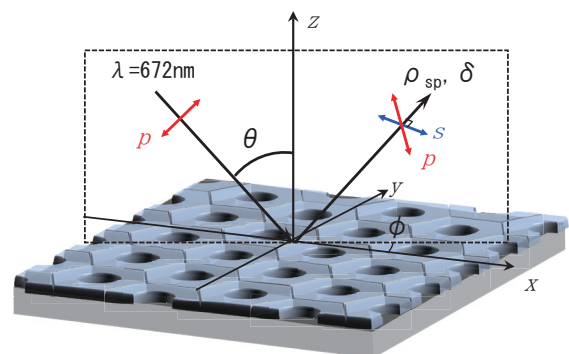


図6 陽極酸化ポーラスアルミナ反射光の偏光入射角特性測定的光学系。

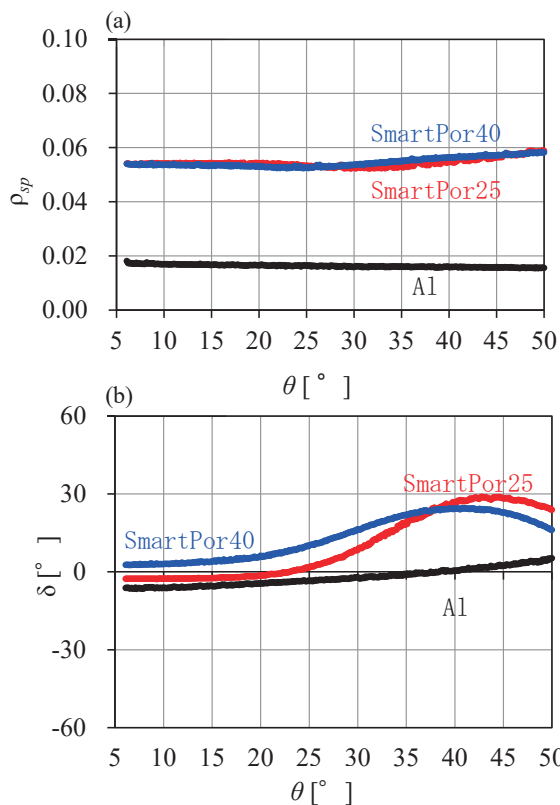


図7 陽極酸化ポーラスアルミナ反射光の ρ_{sp} と δ の入射角特性: $\lambda=672\text{nm}$, $\phi=0^\circ$.

図7は、図6の光学系で測定したSmartPor25及びSmartPor40からの反射光の(a)振幅比 ρ_{sp} と(b)位相差 δ の入射角特性を示している。偏光パラメータの入射角特性は、試料の方位角 ϕ により影響を受けるが、その変化は小さいので図7には $\phi=0^\circ$ の測定結果のみを示す。また、陽極酸化ポーラスアルミナの測定結果と比較するため、表面研磨したアルミニウム基板(Al)の結果を黒のプロットで示す。図6の測定で入射光を p 偏光としたのは、交差偏光つまり入射光の p 偏光成分(または s 偏光成分)が反射光の s 偏光成分(または p 偏光成分)にどれだけ変換されるかを調べるためである。図7(a) ρ_{sp} の入射角特性から分かるように、SmartPor25及びSmartPor40ではわずかに s 偏光成分が発生するが、その値は入射角にはほとんど依存しない。一方、同図(b) δ は θ が 20° を超えると増大し、SmartPor25では $\theta=44.8^\circ$ 、SmartPor40では $\theta=41.4^\circ$ で最大となる。このように、SmartPor25とSmartPor40の反射光の位相差 δ は入射角 θ に依存し、その変化量は微細孔サイズ(D)及び微細孔間隔(P)の影響を受ける。

SmartPor25とSmartPor40の反射光の偏光が、入射角 θ によりどのように変化を示すために、ストークスパラメータ

$$s_3 = 2 \frac{\rho_{sp}}{1 + \rho_{sp}^2} \sin \delta \quad (1)$$

を計算し、図8に示す。この図からSmartPor25とSmartPor40の反射光は、 θ が 20° までは直線偏光に近いが、それを超えると右回りの楕円偏光となり、位相差 δ が最大となる入射角で s_3 が最大となる。なお、アルミニウム基板の s_3 は、入射角にほとんど依存せず、入射光と同じ直線偏光である。

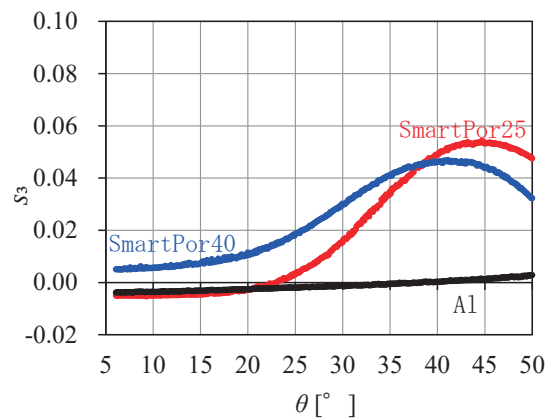


図8 陽極酸化ポーラスアルミナ反射光のストークスパラメータ s_3 と入射角 θ の関係。

3. まとめ

市販の陽極酸化ポーラスアルミナからの反射光の偏光スペクトル及び偏光の入射角特性を実験により調べた。その結果、陽極酸化ポーラスアルミナは、可視光領域では、ナノサイズのセルから成るサブ波長周期構造として機能し、その実効屈折率が微細孔径及び微細孔の間隔に依存することを示した。また、入射角を変化したときの反射光の偏光の変化を、ストークスパラメータ s_3 を用いて示した。本稿の調査結果は、陽極酸化ポーラスアルミナまたはそれをテンプレートとして加工されるナノ構造体をフォトニクス(光工学)に応用するときの基礎的データとして利用できるものと思われる。

謝辞 本研究の一部は、熊本高専地域連携振興会研究開発推進事業の支援による。また、本研究の実験に協力してくれた本校専攻科野口峻平君と渡邊海二君に深謝する。

(令和3年10月11日受付)

(令和3年12月24日受理)

参考文献

- (1) 佐藤敏彦, 神長京子: 新・アルマイト理論, カロス出版, (1997, 東京).
- (2) 柳下崇, 近藤敏彰, 益田秀樹: 「高規則性アノード酸化ポーラスアルミナにおける最近の機能化研究」, 表面技術 67 巻, pp. 538-543 (2016).
- (3) TopMembranes Technology Ltd.: “APPLICATION”, <http://topmembranes.com/en/lmxx.asp?id=26> (2021.10.11 閲覧).
- (4) A. G. Koutsioubas, N. Spiliopoulos, D. Anastassopoulos, A. A. Vradis, and G. D. Priftis: “Nanoporous alumina enhanced surface plasmon resonance sensors”, J. Appl. Phys. vol. 103, 094521 (2008).