

穴の光学的性質と応用

斉 藤 光 徳

龍谷大学理工学部 ㊟ 520-21 大津市瀬田大江町横谷1-5

(1996年6月14日受理)

Pores and Bores in Optical Technology

Mitsunori SAITO

Faculty of Science and Technology, Ryukoku University
Seta, Otsu 520-21

(Received June 14, 1996)

陽極酸化法で製作したアルミナ膜の中には、微小な円柱状の穴が多数立ち並んでおり、その中に金属・樹脂・液晶などを入れることによって様々な光学特性が現れる。また、ガラスパイプの穴は特定の波長の光をよく通す性質をもっており、赤外線レーザーの伝送や分光計測に利用できる。

1. はじめに

穴の奥には何が潜んでいるだろう、穴の向こうにはどんな世界が広がっているだろう、…と、つい覗きたくなるのが穴である。世の中には様々な形やサイズの穴があり、様々なものを入れることができる。ここではそんな穴たちに光をあて、穴がもつ面白い性質や機能を探ってみる。

2. 自然が作るミクロな穴

LSIなどの製作工程において微小な穴をあけるときには、フォトリソグラフィなどの微細加工技術が使われるが、複雑で高価な装置を用いても、光波長(約0.5 μm)以下の穴をあけることは難しい。それでは、もっと小さな穴をもっと簡単な方法で作る方法はないものだろうか。自然界には不思議な力があり、人工的にはできないミクロな穴が、きれいに形成されることがある。図1はアルマイト(アルミナ)皮膜の表面の電子顕微鏡写真で、直径0.02 μm ぐらいの穴が整然と並んでいるのがわかる。鍋ややかんを作る簡単な技術で、小さな穴の芸術的な配列が自然のうちにできている。

このようなアルミナ膜は陽極酸化法で作られる。図2のように、厚さ1 mmぐらいのアルミニウムの板を硫酸・磷酸などの水溶液中に浸して電圧をかけると、初め

に表面が酸化され、酸化反応はしだいにアルミニウム板の内部へ進行する。こうして1時間に数十～数百 μm の割合でアルミナ(Al_2O_3)の膜が形成されていくが、その中には平行に並んだ円柱状の穴が自然のうちにできている。穴の直径や間隔は、酸の種類・電圧・液温などによって異なり、適当な条件を選べば穴径を0.005～0.3 μm ぐらいの範囲で制御できる^{1,2)}。陽極酸化を長時間続ければ、アルミニウムを完全に酸化してしまうこともできるが、通常は50～100 μm ぐらいの膜ができただ時点で酸化を終了する。最後に、試料をブロムメタノール液に浸すとアルミニウム基板だけが液中に溶け出すので、アルミナ膜を基板から分離して取り出すことができる。

3. 光を通さない穴

さて、このようにしてできた穴だらけの膜に光があたるとどうなるだろうか。壁にあいた穴から光が漏れてくるのはよく目にする光景であり、穴は光を通すものと思いがちである。しかし、アルミナ膜のように穴の大きさが光の波長程度に小さくなると、かえって光の透過を妨げることになる。アルミナの屈折率は約1.6であり、穴の中は空気なので屈折率は1.0であるが、このように屈折率の異なる媒質の境界面では、光が屈折したり反射したりして四方八方に散乱されてしまう。したがって、アルミナは本来透明な物質であるが、波長程度の大きさの

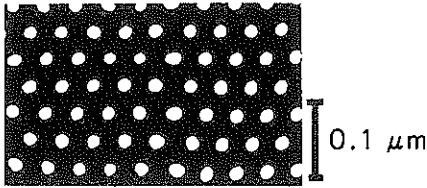


図1 陽極酸化アルミナ膜の表面の電子顕微鏡写真
(早稲田大学, 小野幸子博士撮影)

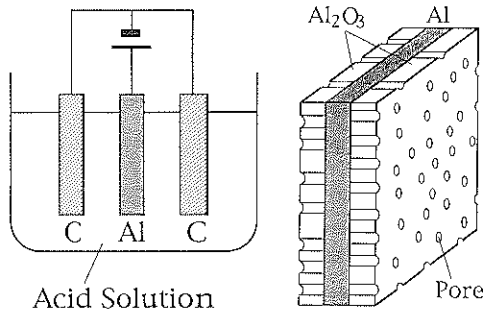


図2 アルミナ膜の製法と構造モデル

穴が多数存在すると不透明になる。これは、霧の中で水滴の散乱によって見通しが悪くなるのと同じ理屈である。

ところが、穴の大きさが光の波長よりもずっと小さくなると、また状況が変わる。燐酸中で酸化した膜は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の穴をもつので白色不透明であるが、硫酸中で酸化した膜は穴が $0.01 \mu\text{m}$ ぐらいなのでガラスのように無色透明である。このことは、海の波を想像すればわかりやすい。波は大きな岩にあたると砕け散ってしまうが、小さな石ころなら無視してそのまま進んでいく。これと同様に、光の場合も波長よりはるかに小さな穴には影響されずに進むので、穴が小さくなるにつれてアルミナ膜はしだいに透明になるのである³⁾。

4. 光を制御する穴

光の散乱には、アルミナと穴の屈折率差も大きく影響する。不透明なアルミナ膜の穴の中に適当な屈折率をもつ液体を入れると、膜はしだいに光を通すようになり、アルミナと同じ屈折率をもつ液体を入れたとき光の透過率は最大になる。なぜなら、穴とアルミナの屈折率が同じであれば、穴の所で屈折や反射が起こらず、光の散乱がなくなるからである³⁾。白い大根を煮ると、内部の気泡が水で埋められて透明になるのと同じ原理である。

この現象を利用すると、光をon/offするスイッチを作ることができる。液晶をアルミナ膜の穴の中に入れると、

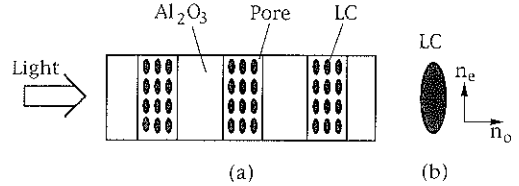


図3 (a) 穴に液晶を入れたアルミナ膜と、
(b) 液晶分子の模式図

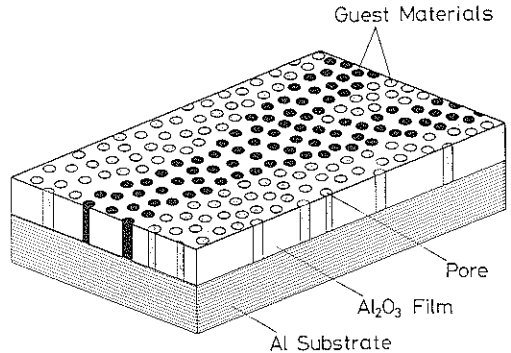


図4 穴に樹脂を入れて形成したY分岐光導波路

液晶分子は細長い形をしているので、図3のように配列する。液晶分子の屈折率は長手方向(n_e)と横方向(n_o)とで異なるため、光波の振動方向(偏光方向)によって透過率が変化する。例えば、 n_e がアルミナと同じ1.6で、 n_o が1.5の液晶を穴に入れた場合、穴に平行な偏光はよく透過するが、穴に垂直な偏光は散乱されてほとんど透過しない。電圧をかけて液晶の向きを変えると、この関係は逆転する。すなわち、光を通したり通さなかったりする光スイッチとして機能することになる⁴⁾。

円柱状の穴は、アルミナ膜に屈折率の異方性、すなわち複屈折も与える⁵⁾。方解石に光をあてると、偏光方向によって光が2方向に分かれるが、これが複屈折である。アルミナ膜の場合、表面から見ると丸い穴が並んでおり、横から見ると細長い柱が並んでいるというように、見る方向によって構造違って見える。その結果、屈折率も方向によって異なってくる。これを構造的複屈折という。屈折率や複屈折の大きさは、穴の大きさや間隔、封入材料によって変わる。したがって、図4のように、部分的に屈折率の高い樹脂を封入し(黒く塗りつぶした穴)、周囲に屈折率の低い樹脂を封入すると、光ファイバと同様に屈折率の高い部分に光が閉じこめられて、光を伝送することができる。屈折率の高い部分をY字型にしておくと光を分岐することもでき、光スイッチングや複屈折の機能と合わせて、光ICを作れる可能性がある⁶⁾。

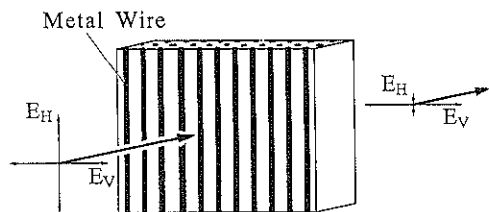


図5 金属を入れたアルミナ膜を通過する光

5. アンテナになる穴

アルミナ膜の穴の中には、銅・ニッケル・鉄などの金属を入れることもできる。陽極酸化の後、めっき浴中にアルミナ膜を入れて電流を流すと、穴の底に金属が析出し、赤・褐色・黒など特有の色を呈するようになる。これを利用して着色しているのが、アルミニウムのカラーサッシである⁹。同じ金属でも、穴の直径やめっき量を変えると膜の色や光吸収スペクトルが大きく変化するので、特定の波長の光だけを通すフィルターを作ることでもでき、太陽エネルギーの吸収板などへの応用が検討されている⁹。この現象は、バルクとはまったく異なる性質を示す金属微粒子のサイズ効果として、研究上も興味深い⁹。

穴の中へのめっきを長時間続けると、金属の柱が穴の底から表面に向かって徐々に成長する。その結果、図5に示すような金属柱の列、すなわち超小型のアンテナがアルミナ膜の中に形成される。電波の振動方向（電界の方向）が金属柱に平行なとき、金属中の電子は電波の電界によって揺さぶられ電波のエネルギーを吸収する。一方、電波の振動方向が金属柱に垂直なときには、細い金属柱に閉じこめられている電子は、電界がかかっても動きようがなく、したがって電波は吸収されない（どこの家庭でもテレビのアンテナは地表に対して水平にセットされているが、これは電波が地表に水平に振動しているからである）。光の場合も同様の現象が見られ、金属を入れたアルミナ膜に図5のように光をあてると、柱に平行な光（ E_H ）は吸収されるが、垂直な光（ E_V ）はそのまま透過する。したがって、透過した光は直線偏光（一方方向に振動する光）となる⁹。このような機能をもつ素子は偏光子と呼ばれ、液晶表示装置や光通信などにおいて、光を制御するのに重要な役割を果たしている。

6. 自由自在に曲がる穴

これまでは、光の波長よりも小さな穴を考えてきたが、次にもう少し大きな1 mm ぐらいの穴について考えてみる。図6のようなアルミナのパイプの一端から光を入れ

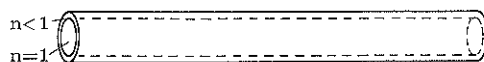


図6 屈折率が1より小さいパイプ

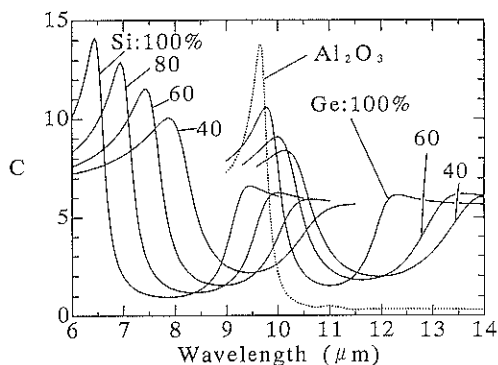


図7 アルミナやガラスのパイプの光伝送損失（理論値）

るとどうなるだろうか。アルミナの屈折率は、可視光（波長0.4～0.8 μm）に対しては1.6ぐらいであるが、波長10 μm 付近の赤外線に対しては1よりも小さくなる。つまり、奇妙なことに、アルミナの屈折率は空気よりも小さくなるのである。穴の中に入った光はいずれアルミナの壁にぶつかるが、屈折率の大きな媒質（この場合は空気）から小さな媒質（アルミナ）へ光が入射するときには全反射が起こる（水中から光が出るときに全反射が起こることは、誰もが理科の実験で経験している）。全反射が起こると光は穴の外へ出ることができず、穴の中を何度も反射しながら進んでいく。これは光ファイバの原理と同じである。光ファイバは、屈折率の高いガラスでできたコアを、屈折率の低いガラス（クラッド）で包み込んだ構造をしており、コアとクラッドの境界面における全反射によって光を閉じこめ伝送している。アルミナのパイプの場合、穴がコアに、アルミナがクラッドに相当する。

近年、レーザ医療やレーザ加工技術の進歩とともに、紫外線や赤外線を使うことが多くなっており、これらを自由自在に伝送できる光ファイバの開発が望まれている。現在世の中で使われている光ファイバは石英ガラスで作られており、波長0.3～2 μmの可視光や近赤外線は伝送できるが、波長の短い紫外線・X線や波長の長い赤外線は吸収してしまい伝送できない。このため、紫外線や赤外線を通す特殊な結晶やガラスを使って光ファイバを作ることが研究されているが、なかなか実現が難しい状況にある。よく考えてみると、空気は最も透明な材料であるから、空気中で光を伝送するのが合理的であり、そのために光が発散しないように閉じこめておく穴が必

要になるわけである。

図7の点線はアルミナ（サファイヤ）パイプに赤外線を通したときの伝送損失を示す。屈折率が1より小さくなる波長10 μm 以上の領域で損失が小さくなっている。アルミナの単結晶をパイプ状に徐々に成長させたものでは、炭酸ガスレーザ（波長10.6 μm ）で0.3dB/mの損失（1 mで93%透過）が実測されている^{10, 11)}。アルミナのパイプというと堅くて曲げられないような印象を受けるが、直径が0.5 mm程度になると半径10 cmぐらいまで曲げても折れない。このように自由自在に曲がる穴が実用化されれば、レーザや放射線の応用範囲がさらに広がるものと期待される。

7. アナライズする穴

光を自由に曲げて伝送する穴は、ガラスパイプを加熱線引きして作ることもできる。ガラスの場合、組成を変えることによって屈折率が1以下になる波長域を様々に変えることができるため、透過波長域も幅広く変えられるという利点がある。図7に、石英（ SiO_2 ）または酸化ゲルマニウム（ GeO_2 ）を主成分とするいくつかの多成分ガラスの伝送損失を示す。ガラス中のSiやGeの濃度が小さくなるにつれて、透過波長域は長波長側に移動する¹²⁾。したがって、適当な組成のガラスを用いれば、波長7～13 μm の赤外線の伝送が可能である。

波長10 μm 付近には様々な分子の吸収帯があり、物質の種類や濃度を分析する分光計測にとってきわめて重要である。ガスや液体の分析を行う場合、サンプルが流出しないように穴の中に閉じこめておかねばならない。通常は直径10～20 mmぐらいの金属のパイプにサンプルを流して測定を行うが、このときパイプの壁に光が当たると減衰してしまうので、穴の直径は十分大きくしておく必要がある。その結果、パイプの穴を満たすのに多量のサンプルが必要になり、また、サンプルが充填するのに時間がかかるため、測定に数秒を要することになる。

ガラスのパイプを使うと、細くしても光が通るので、サンプルの消費量が少なくすみ、応答速度も速くなる。単純計算では、穴の直径が10分の1になると、測定に必要なサンプルの量は100分の1ですみ、応答速度は100倍になる。穴径1 mmのガラスパイプにメタンガスを流した実験では、約0.1秒の応答時間が得られた¹³⁾。応答速度が速いことは、メタンのような爆発性ガスの漏れ検知ではたいへん重要であり、工業プロセスをリアルタイム

で制御する際にも大きな利点となる。

ガラスパイプでは、光が自然に穴に沿って進むので、光源や光センサとの光軸調整も容易になる。また、原理的にはパイプをぐるぐる巻いて使うこともできるので、パイプを長くして濃度の低い分子を感度よく分析することも可能である。

8. おわりに

光通信網の充実や光情報処理の実現に向けて、新しい光デバイスの開発が求められており、既存の素材にはない新しい機能をもつ人工素材の創製が必要とされている。多数の穴をもつアルミナ膜は、新しい素材を作るためのホスト材料として有用である。また、赤外線や放射線を伝送できるパイプが実用化されれば、胃カメラのようにして体内にレーザ光線やX線を送り込むことができ、腹を切らずに手術や診断をすることも夢ではない。陰湿で暗いイメージのある穴が、いつか脚光を浴びる日が来ることを願って本稿を終わる。

あなかしこ

文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953).
- 2) S. Nakamura, M. Saito, L. F. Huang, M. Miyagi and K. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3589 (1992).
- 3) M. Saito, M. Shibasaki, S. Nakamura and M. Miyagi: Opt. Lett. **19**, 710 (1994).
- 4) M. Saito, S. Nakamura and M. Miyagi: J. Appl. Phys. **75**, 4744 (1994).
- 5) L. F. Huang, M. Saito, M. Miyagi and K. Wada: Appl. Opt. **32**, 2039 (1993).
- 6) 馬場宣良: 表面科学 **17**, 167 (1996).
- 7) D. G. W. Goad and M. Moskovits: J. Appl. Phys. **49**, 2929 (1978).
- 8) K. Takano, M. Saito and M. Miyagi: Appl. Opt. **33**, 3507 (1994).
- 9) M. Saito, T. Kano, T. Seki and M. Miyagi: Infrared Phys. Technol. **35**, 709 (1994).
- 10) H. E. Labelle, Jr.: J. Cryst. Growth **50**, 8 (1980).
- 11) C. C. Gregory and J. A. Harrington: Appl. Opt. **32**, 3978 (1993).
- 12) M. Saito, N. Baba, N. Sawanobori and M. Miyagi: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 164 (1994).
- 13) S. Sato, M. Saito and M. Miyagi: Appl. Spectrosc. **47**, 1665 (1993).