

《 解 説 》

メソポーラスシリカ薄膜の巨視的
配向制御と光機能材料への展開

宮田 浩克

キヤノン株式会社 技術フロンティア研究センター

表面に異方性を有する基板を用いて、界面活性剤分子集合体を鋳型にして形成されるメソポーラスシリカ薄膜中の細孔構造を、膜全体にわたって配向制御することが可能である。ラビング処理を施したポリイミド膜を用い、反応条件を適切に制御することにより、シリンダー状細孔が一方方向に配列した細孔構造、及び球状細孔が六方最密充填した単結晶様の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜等を作り分けることが可能である。面内で高度に配向制御されたメソポーラスシリカ薄膜は、その細孔内に、適切な光機能性ゲスト材料を導入することによって、光学的な異方性を有する機能性複合体薄膜を作製することができる。このような複合体薄膜中においては、導入されたゲスト種の配向が3次的に高度に制御されるため、吸収や発光が高度な偏光依存性を示すだけでなく、導波路構造を形成して低閾値のレーザー発振を可能にするなど、光デバイスへの応用へも展開が可能である。

キーワード：メソポーラス、薄膜、配向、異方性、発光

1. はじめに

シリカという材料は、非常に優れた工業材料である。シリコンを半導体産業の主役としている大きな理由のひとつは、シリコンがシリカという安定な絶縁膜を形成することにある。シリカの吸収端は約170 nmで、紫外～可視の広い波長領域に渡って透明であり、レンズや表面コート材等、広く光学材料として用いられている。例えば、波長193 nmのArFエキシマレーザー光源の紫外光を用いたリソグラフィ装置用レンズに要求される、高い透過率と等方的高屈折率を併せ持つ材料は、シリカガラス以外あり得ない。非晶質シリカは、 SiO_4 四面体が頂点共有で連結された、フレキシブルな3次元網目構造を有し、ゾルーゲル法やCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、スパッタリング、電子ビーム蒸着等、様々な方法で形成することが可能で、我々の身の回りのいたるところで用いられている。

メソポーラスシリカは、上記のような、優れた特性を有するシリカがマトリクスとなった、均一径メソ細孔を有する多孔体である^{1,2)}。形状を比較的自由に制御でき、特に薄膜化が可能である³⁻⁶⁾という特質が、触媒担体や吸着/分離材といった従来の多孔体の応用に加え、メソポーラスシリカの応用範囲をエレクトロニクスやオプティクスの分野にまで広げている。メソポーラスシリカ薄膜は、ゾルーゲル法、もしくは水熱合成法によって、基板上に簡単に形成することができ、プロセスの容易性と低コスト性が、この材料の産業応用の可能性を大きくしている。

メソポーラスシリカ薄膜の応用としては、反射防止膜、low-k絶縁膜等、メソポーラスシリカの低密度という性質そのものを利用する場合と、細孔中に種々のゲスト種を有する複合体薄膜を、機能性薄膜として用いる場合とがある。後者として、メソポーラスシリカ膜に色素を担持した複合体を用いてレーザー発振を達成した例⁷⁾や、シリコン超微粒子を担持して発光性薄膜を作製した例⁸⁾がある。また、界面活性剤そのものに機能部位を組み込み、多孔質化プロセスを経ることなく、ミセル部位に共役高分子化合物を有する機能性複合体膜を作製した報告例も

受理日：2010年3月25日

〒146-8501 東京都大田区下丸子3-30-2

E-mail: miyata.hirokatsu@canon.co.jp

ある⁹⁾。

メソポーラスシリカの有する重要な性質として、細孔構造の高い規則性がある。多くの場合、メソ細孔は、孔径が均一だけでなく、その配列が高度に制御されている。従って、メソポーラスシリカ薄膜は、結晶より1桁大きな周期構造の、結晶様の微細構造を有する薄膜となる。メソポーラスシリカ膜の細孔構造は、基板界面と空気界面で規制力を受ける結果、殆どの場合、基板に対して配向性を有する。その結果、X線回折分析(XRD)によってメソポーラスシリカ薄膜を評価すると、膜厚方向の構造周期に起因する明瞭な回折ピークが観測される。構造が基板に対する配向性を有しているため、面内方向での細孔構造が配向制御された場合、基板上のメソポーラスシリカ薄膜は、全面に渡って3次元方向で結晶の方位が揃った、単結晶類似の細孔構造を有することになる。

これら3次元構造が制御された薄膜は、巨視的なその構造異方性を、機能、すなわち物性の巨視的な異方性に反映させることが可能である。ここで重要なことは、薄膜材料物性の異方性は、薄膜を形成している基板に対して制御する必要があるということである(図1)。デバイスを構成して、異方的物性を発現させる場合には、メソポーラスシリカ膜の構造を規定する座標が、アウトプットされる物性の異方性を規定する基板上の座標に対して、関連付けられていなければならない。例えば、液晶素子においては、液晶分子は基板に対して一定の方向に配向制御

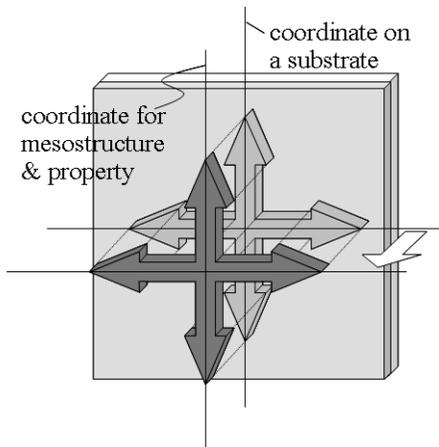


図1 基板上の座標と材料構造を規定する座標の一致

がなされ、その方向に対して偏光板等が組み立ていく。材料座標系と基板座標系との相関づけは、ナノ構造材料のデバイス応用においては非常に重要な技術課題である。その上で、メソ細孔の配向制御性、すなわち、どれだけ厳密に配向制御するかということが問題となる。配向制御性の許容値は、目的とする物性によって異なるが、物性の異方性を、ナノ空間配列の異方性で達成するのであるから、配向方向の分布は狭いほど好ましいことになる。

前置きが長くなったが、我々は、上記のようなバックグラウンドにおいて、メソポーラスシリカ薄膜中のメソ細孔の面内精密配向制御と、配向制御されたメソ細孔中にゲスト種を導入して作製される複合体薄膜の異方的光学物性に関する研究とを行っている。ここでは、今までの我々の一連の研究について、紹介を行う。

2. メソポーラスシリカ薄膜中の細孔配向制御

メソポーラスシリカ薄膜中の面内細孔配向制御とは、図2に示すように、通常面内でランダムに配列するシリンダー状細孔を一方方向に配向制御する、若しくは、ドメイン構造を解消しケージ状細孔の配列を膜全面に渡って制御することを意味する。細孔の面内配向制御法は、磁場¹⁰⁾や反応溶液の流れ等^{11,12)}の外場を用いる方法と、異方性を有する基板上での配向制御の2つに大別される。これらは、液晶の配向制御と非常に類似しており、メソポーラスシリカ薄膜形成時の、界面活性剤分子集合体のリオトロピック液晶としての性質が重要な役割を果たしている。本稿では、前者の外場による配向制御に関しては記述を割愛し、後者の、我々の用いている異方性を有する基板を用いた配向制御にフォーカスして述べる。

2.1 異方性を有する基板を用いた細孔配向制御

メソポーラスシリカ薄膜中の、シリンダー状細孔の配向方向が、結晶性基板の構造を反映することは、水熱合成法による、マイカ⁵⁾、及びグラファイト劈開面⁶⁾へのメソポーラスシリカ薄膜形成に関する、初期のレポートに記述されている。しかし、これらの結晶は、面内で等価な3つの結晶軸があり、細孔の配向方向が1つには決定されていなかった。我々は、単結晶シリコン基板上での水熱合成によるメソポーラスシリカ薄膜形成を検討し、表面での原子配列の異方性の大きな(110)面上で形成される膜にお

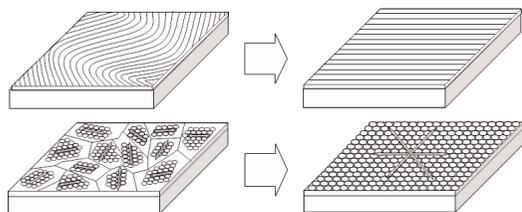


図2 メソポーラスシリカ薄膜中の面内細孔配向制御

いて、特異的に、シリンダー状細孔構造の面内配向方向が制御されることを見出した¹³⁾。ただし、最近の研究では、基板が3回対称性を有しているマイカの結晶劈開面であっても、ゾルゲル法でメソポーラスシリカ薄膜を作製した場合に関しては、非常に配向分布の狭い軸配向制御が達成できることが報告されている¹⁴⁾。

ガラス基板のように、基板そのものが構造異方性を持たない場合には、構造異方性を有するコーティングを施すことによって、メソポーラスシリカ薄膜中の細孔の配向制御が可能である。我々は、液晶の配向制御に広く利用されている、ラビング処理を施したポリイミド膜（後述）¹⁵⁻¹⁹⁾、ポリイミドのラングミュアープロジェクト膜²⁰⁾を用いて、シリンダー状細孔の面内配向制御が可能であることを示した。また、光照射によって構造異方性を付与した高分子を用いて、細孔の配向制御を行った報告例もある^{21,22)}。これら異方性を有する高分子膜上での細孔配向制御メカニズムに関しては、図3に示すように、基板表面の配向性高分子鎖に対して界面活性剤が平行に吸着し、その結果基板表面においてミセルの方向が制御されるというモデルを提案している。これら、有機薄膜を用いる手法では、焼成によりテンプレートの界面活性剤を除去する場合、メソポーラスシリカ膜を基板から剥離することなく高分子配向制御膜を除去し、基板上に直接、細孔の配向制御がなされたメソポーラスシリカ膜を得ることができる。さらに、シリコンやガラス等を基板として用いる場合には、基板表面とシリカ膜との間に結合が形成されるため、膜の密着性が增大する。

膜中の細孔配向分布を評価するために、我々は面内XRDによる分析を適用している^{15,16)}。この方法では、通常のBragg-Brentano配置の測定では得られない、基板に平行でない格子面に関する情報を得る

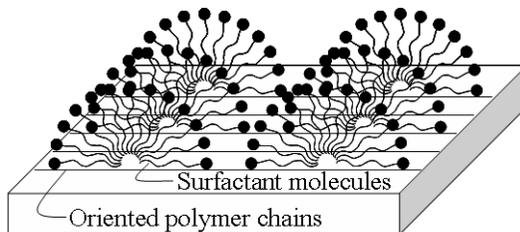


図3 基板表面でのミセルの配向に基づく配向性メソポーラスシリカ薄膜の形成モデル

ことができ、観測される回折ピーク強度の試料面内回転角度依存性を測定することで、面内での配向分布を定量的に評価することができる。

2.2 ラビング処理を施した高分子薄膜を用いた細孔配向制御¹⁵⁻¹⁹⁾

ラビング処理は、液晶素子における液晶配向手段として広く用いられている方法で、基板の上に高分子膜をコートし、回転する布を巻きつけたローラーをその高分子膜に接触させることで、異方性を付与するものである。ラビング処理では、高分子膜と布との物理的接触により形成される、ラビング方向に平行な微細溝が作り出す形状の異方性に加えて、摩擦によって、高分子膜を構成する分子鎖がラビング方向に再配列する、分子レベルの微視的異方性が期待できる。後者の効果は、ラビング処理される高分子化合物のガラス転移点等の性質に依存する。筆者らは、ラビング処理を施した種々の構造のポリイミドを用いて、メソポーラスシリカ膜作製を検討し、構造中にフレキシブルな部位を有するポリイミドが、配向制御性に優れたメソポーラスシリカ膜を与えることを見出した¹⁵⁾。

筆者らは、最初に、水熱合成による膜作製を試みた。反応条件を最適化することで、カチオン性界面活性剤（例えばcetyltrimethylammonium halide）でも¹⁵⁾、非イオン性界面活性剤（例えばpolyoxyethylene-10-cetyl ether = 商品名Brij56）でも¹⁶⁾、一軸配向性のシリンダー状細孔から構成される2次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ連続膜を得ることができる。この場合に観測される面内XRDロックアップカーブを図4(A)に示す。このプロファイルは、シリンダー状細孔が、ラビング方向に垂直な方向に、約10度の分布を持って配向制御されていることを示す。界面活性剤の疎水基としてヘキサデシ

ル基を用いた場合、得られた膜中での細孔の配向分布は、親水部が異なってもほぼ同じであり、このことは、細孔の配向は、界面活性剤とポリイミド膜の疎水相互作用によって決定されることを示唆していると考えられる。また、界面活性剤種と濃度を適切に選択することにより、同じ基板表面に、3次元ヘキサゴナル構造の球状細孔の面内配列が基板全体に渡って制御された、単結晶様の細孔構造を有するメソポーラスシリカ膜を形成することも可能である^{17,18)}。この場合には、面内XRD ロッキングカーブには、図4(B)に示すように、60度間隔で6本の鋭い回折ピークが観測される。球状細孔の膜面内配向は、膜形成初期段階において形成された、1方向に配向制御されたシリンダー状ミセルが、シリカ壁の縮合に伴って球状ミセルへと変化することによって達成できると考えられている。

ラビング処理ポリイミド膜の配向制御能は非常に高く、構造形成への速度論的要因が大きいゾルーゲルプロセスによっても、配向性メソポーラスシリカ膜を作製することができる。ディップコート法によって作製した一軸配向性のメソポーラスシリカ膜中での面内細孔配向制御性は極めて高く、水熱合成法で作製した膜よりもはるかに狭い細孔配向分布を有する(図4(C))¹⁹⁾。これには、膜形成時の温度が大きく影響していると考えている。ディップコートの際の基板の引上げ方向は、細孔の配向制御にほとんど影響を及ぼさない。透過電子顕微鏡(TEM)で解析した結果、ゾルーゲル法で作製した膜では、構造の膜厚方向の収縮が大きく、細孔の断面がほぼ矩形にまで変形してしまっていることがわかった。

3. 配向性メソポーラスシリカ薄膜の細孔への

ゲスト種導入と異方的光学物性の発現

以上述べたように、筆者らは、面内での細孔の配列方向が基板全体にわたって制御された、メソポーラスシリカ薄膜の作製を達成した。この細孔内に、適切な機能性ゲスト種を導入した場合、そのゲスト種の機能を巨視的なスケールで制御することが可能である。特に、筆者らが興味を持っているのが、一方向に配向制御された2次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ膜を用いて発現される、面内での物性の異方性である。これは、下記の3つの要件が満たされた場合に、初めて達成される。

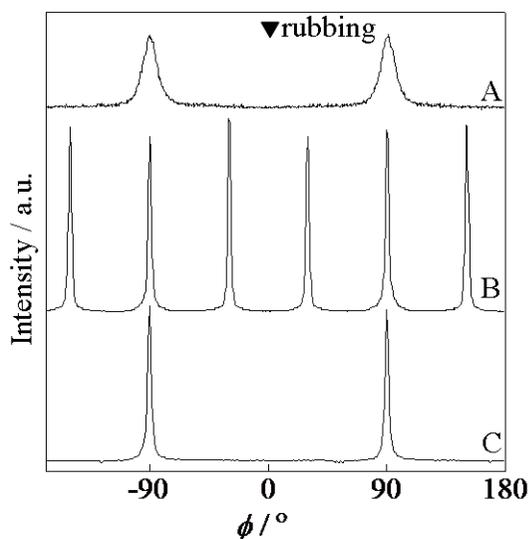


図4 ラビング処理ポリイミドをコートした基板上的配向性メソポーラスシリカ薄膜の面内XRD ロッキングカーブ(界面活性剤=Brij56); A: 水熱合成2次元ヘキサゴナル構造, B: 水熱合成単結晶性3次元ヘキサゴナル構造, C: ゼルーゲル2次元ヘキサゴナル構造

- 導入するゲスト種が異方性を有している。
- ゲスト種が、シリンダー状メソ細孔中で、異方性を持って配置されている。
- シリンダー状メソ細孔が巨視的スケールで配向制御されている。

このことを考えて、適切なゲスト種を選択する必要がある。筆者らは、これらを満たすゲスト種である、比較的構造異方性の高い色素、半導体高分子、及び金属ナノワイヤを、配向性メソポーラスシリカ薄膜の細孔内に導入し、得られた複合体薄膜の光学的異方性について検討を行った。以下、その詳細を述べる。

3.1 シアニン色素を導入した複合体薄膜の吸収の異方性²³⁾

石英ガラス上に、ラビング処理を施したポリイミド膜を形成した基板を用い、Brij56をテンプレートに用いて、一軸配向性2次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ薄膜を作製した。この膜をローダミン6G(図5(A)), 及びシアニン色素1,1'-diethyl-2,2'-cyanine(図5(B))の溶液に浸漬し、細孔中に色素を吸着させた。色素の吸着は短時間で完了し、このことは、水熱合成で作製したメソポーラスシリ

カ薄膜の細孔壁は不完全で、細孔間に連結部が多数存在していることを示唆している。

得られたこれら2種類の複合体薄膜について、可視吸収スペクトルの偏光依存性の測定を行った結果、ローダミン6Gを吸着させた薄膜では、吸収強度の偏光依存性がほとんど観測されなかった一方で、シアニン色素を吸着させた薄膜の場合には、偏光方向が細孔の配向方向に平行な場合に吸収が最大となる、明瞭な面内の異方性を示した。この差異は、2つの色素の形状の差によって説明できる。ローダミン6Gは、形状異方性が小さく、その結果、上記bの条件が満たされず、異方性物性の発現に繋がらず、一方、シアニン色素は、細長い分子形状を有しているために、分子サイズが細孔の径よりも小さいにもかかわらず、シリンダー状細孔内で異方性をもって吸着され、その結果、a-cの条件が満たされ、光学物性の異方性発現が達成されたと考えられる。また、当然のことながら、細孔の面内での配向が制御されていない、2次元ヘキサゴナル構造膜の細孔内に、上記シアニン色素を担持させた場合には、巨視的には吸収の偏光依存性を持たない、等方的な膜となる。

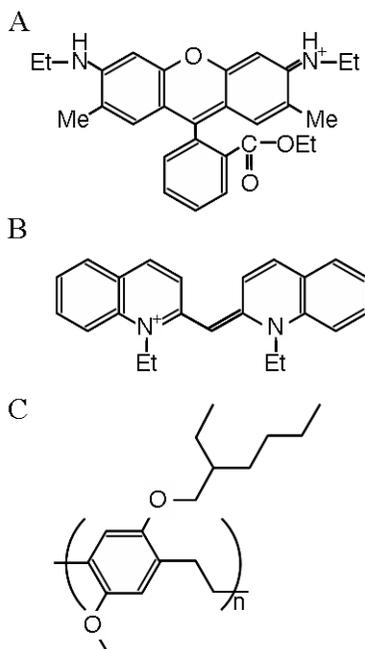


図5 細孔内に導入したゲスト種の化学構造; A: ローダミン6G, B: シアニン色素 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine, C: MEH-PPV.

これは、cの要件が満たされないからである。

3.2 発光性半導体高分子を導入した複合体薄膜の光学的性質^{24,25)}

上述したように、配向性メソポーラスシリカをマトリクスにして形成される複合体薄膜の光学的異方性は、ゲスト種の形状に大きく依存する。そこで筆者らは、よりアスペクト比の大きな機能性ゲスト種として、半導体高分子化合物に着目した。MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) (図5(C)) は、強い発光を示す有機EL材料であり、細孔内において、分子レベルで配向制御された場合に、高い光学的な異方性を期待することができる。

まず、問題になったのは、シリンダー状細孔への、高分子化合物の導入である。2次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカの細孔は、基板に平行に配向しているために、理想的な構造の場合には、細孔開口部は、膜端面以外には存在しない。しかし、筆者らは、高分解能走査型電子顕微鏡を用いた観察により、水熱合成法で作製したメソポーラスシリカは、構造の不連続性が大きく、膜表面にも開口部を有するという知見を得ており²⁶⁾、この欠陥を利用すれば、導入は可能であると考えた。そして、細孔壁を疎水化した膜の上に、MEH-PPVの溶液を塗布し、加熱することで、均一に高分子を細孔内に導入できるこ

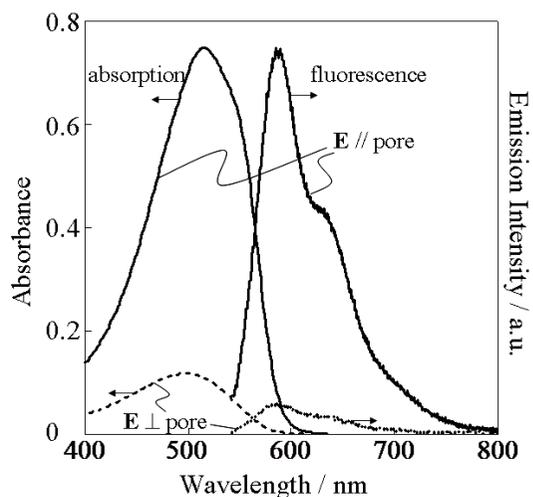


図6 MEH-PPV / 配向性メソポーラスシリカ薄膜の吸収スペクトル、及び蛍光スペクトルの偏光依存性。Eは光の電場ベクトル

とを見出した。興味深いことに、疎水化したメソポーラスシリカ膜を、MEH-PPVの溶液中に浸漬した状態で加熱しても、高分子の良好な導入は達成できない。

複合化後のMEH-PPV/メソポーラスシリカ複合体薄膜は、均一な赤色を示した。この膜の偏光吸収スペクトルを測定した結果、細孔方向と平行な偏光で測定した場合に吸収は強く、二色比6以上の高い異方性が確認された(図6)。このことは、配向性細孔内において、MEH-PPV分子鎖が、細孔に沿って直線的に存在していることを示している。吸収ピーク位置は、細孔と平行な偏光で測定した場合の方が、垂直な偏光で測定した場合よりも、約18 nm長波長側にあり、細孔方向に共役鎖が伸びていることが確認された。

この、巨視スケールで配向制御された共役鎖は、広面積からの偏光発光を可能にする。作製した複合体薄膜を、細孔に対して平行な偏光で励起し、複合体薄膜からの蛍光の細孔方向に平行、及び垂直な偏光成分を観測した(図6)。その結果、この複合体薄膜からの発光は、ほぼ完全に細孔配向方向と平行に偏光していることが明らかとなり²⁴⁾、その2色比は、吸収の場合よりも大きかった。本複合体薄膜を、細孔の配向方向に垂直な偏光で励起した場合であっても、膜からの発光は、細孔の配向方向、すなわち、共役鎖の配向方向に強く偏光している。このことは、複合体膜中においては、完全に配向制御されていない高分子鎖も存在しているが、発光は、細孔内で配向している高分子鎖から選択的に起こることを示しており、微視的スケールでのエネルギー移動を示唆するものである。

石英ガラス基板上に作製した、この複合体薄膜を、基板と同じ屈折率を有するグリセリンに浸漬することで、半導体高分子を含むメソポーラスシリカ薄膜の高屈折率部を、低屈折率材料でサンドイッチした対称導波路を構成し、発光を膜内に閉じ込めることが可能になる。この場合、膜を表面から励起した際に放出される発光は、膜の端面からのみ観測されることになる。ここで特筆すべきは、この構成にすることで、発光方向と偏光方向を同時に制御できることである。すなわち、発光は共役鎖の配向方向に垂直な方向にしか起こらない(高分子鎖の配向方向には光が出ない)ために、矩形の基板上的膜で

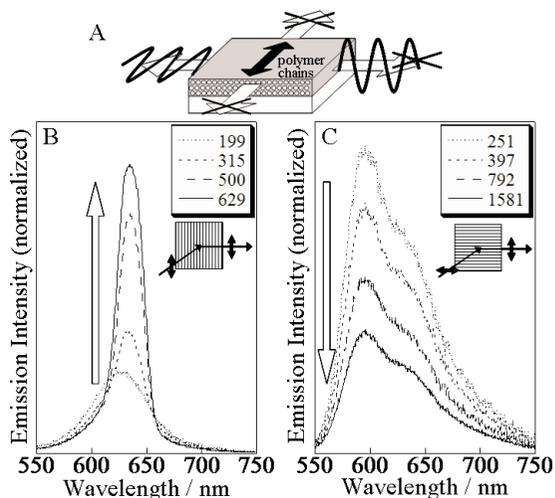


図7 MEH-PPV / 配向性メソポーラスシリカ薄膜をコアとした導波路からの異方性偏光発光。A: 模式図, B, C: 端面からの発光スペクトルの励起光強度依存性。B: 細孔に平行な電場で励起し細孔に平行な偏光成分を観測した場合, C: 細孔に平行な電場で励起し細孔に垂直な偏光成分を観測した場合。図中の数字は励起光強度: 単位= nJ cm^{-2}

あれば、発光は4つの端面のうち、2つからのみ観測され、その光は、共役鎖の配向方向に強く偏光しているということである(図7(A))。

高分子鎖の配向方向に偏光した励起光を用いて、励起光強度の増大に伴う膜端面から放出される光のスペクトルの変化を観測すると、発光の偏光方向による明瞭な差異が観測される。高分子の配向方向に平行な偏光成分を測定した場合、励起光の増大と共に発光スペクトルは狭線化していき、ほぼ単一波長の発光が達成される。励起光強度で規格化した発光強度は、励起光強度増大に伴って増大していく(図7(B))。これは、発光方向に沿った発光部の距離が長く、十分なゲインが得られるために、共振器なしで、レーザー発振と同じ誘導放出に基づく、Amplified Spontaneous Emission (ASE)が達成されたことによる。これに反して、高分子の配向方向に垂直な偏光成分を測定した場合には、励起光強度で規格化した発光強度は、励起光強度増大に伴って減少し、スペクトルの狭線化も起こらない(図7(C))。配向方向に平行な偏光成分においてスペクトルの狭線化の起こる励起光強度の閾値は、同じ濃度の

MEH-PPVを含むポリスチレン膜の約1/20と著しく低く、この低い閾値は、発光に起因する共役鎖の3次元的な配向を、広い範囲で完全に制御したことによって達成されたものである²⁵⁾。

観測された低閾値ASEには、本複合体薄膜のもう一つの構造が関与している。それは、膜厚方向での屈折率の分布である。この複合体を作製する場合、MEH-PPVは、細孔表面から導入した。この場合には、細孔内への導入には拡散が大きく影響することになる。従って、膜内でのMEH-PPVの濃度は、膜表面から基板界面に向かって小さくなる。この導入量の分布を反映して、膜には、厚さ方向の自発的な屈折率勾配が生まれる。この構造は、導波路中への効率的な光の閉じ込めに寄与し、今回観測された低閾値ASEの一因となっていると考えられる。

3.3 白金を導入した配向性メソポーラスシリカ薄膜の光学的性質²⁷⁾

シリンダー状の細孔内に金属を充填すると、必然的にナノワイヤが形成される。メソポーラスシリカの金属レプリカを作製する研究例は多く、いくつかの手法が提案されている。メソポーラスシリカ薄膜のレプリカを作製する場合には、導電性基板上に膜を形成し、基板を電極に用いた電解めっきプロセスにより、高い充填率で金属を細孔内に導入することができる。筆者らは、ITO (indium tin oxide) 透明電極を形成したガラス基板上に、ラビング処理を施したポリイミド膜を形成し、この上に、界面活性剤とシリカ源を含む前駆体溶液をディップコートし、界面活性剤とポリイミドを焼成で除去することによって、ITO上の配向性メソポーラスシリカ膜を得た。これを電極に用いて、白金のめっきを行った結果、白金は均一に細孔中に導入され、明確な色の変化が認められた。配向性細孔構造を示唆する膜のテクスチャは、白金導入後も確認されており、白金は膜表面に形成されたのではなく、細孔内に導入されたと考えられた。白金導入により細孔構造は全く影響されず、面内の細孔の配向は完全に保持されていることが、XRDによって確認された。シリカ細孔壁をアルカリで溶解した後も、白金ナノワイヤの配列規則性は保持されており、これは、ゾルーゲル法で作製したメソポーラスシリカ膜でも、シリンダー状細孔は、連結部位を有しており、その連結孔を介して、白金の導入が行われたことを示唆している。

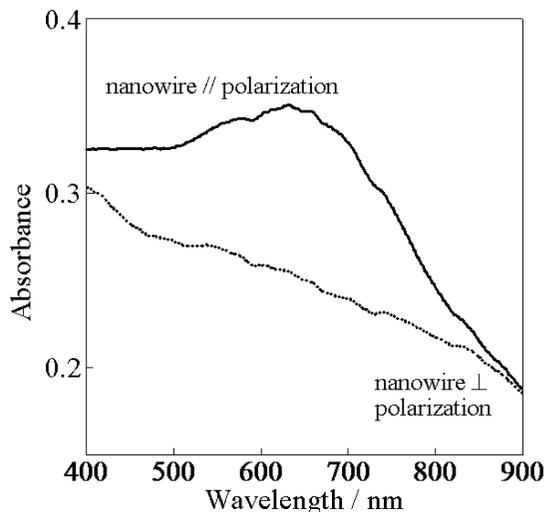


図8 白金を導入した一軸配向性2次元ヘキサゴナル構造メソポーラスシリカ薄膜の吸収異方性

高分解能透過電子顕微鏡によって、作製した白金ナノワイヤを観察すると、隣接する数本のナノワイヤに渡って同一の結晶格子像が確認されることが、この裏付けとなっている。

個々の金属ナノワイヤは、その形状異方性により、表面プラズモン吸収の異方性を示す。つまり前出のaの要件を満たす材料である。これが、配向性の2次元ヘキサゴナル構造膜中の細孔内に形成された場合には、b、cの要件も満たされるので、異方的な光学物性を示すことになる。この白金を導入した配向性メソポーラスシリカ薄膜を、偏光で観察すると、偏光方向が細孔の配向方向、すなわちナノワイヤの長軸方向に平行な場合には、大きな吸収を反映して、膜は暗く観察される一方で、細孔配向方向に垂直な偏光の場合には、ナノワイヤによる吸収が小さいために、膜は明るく観察される(図8)。

金属ナノワイヤの異方的光学物性は、ナノワイヤの材質に加え、径、アスペクト比にも依存するため、配向性メソポーラスシリカ薄膜の構造を変化させ、導入する金属種を変化させることにより、物性を変化させることが可能である。この技術を用いた、新規な光学素子の開発が期待される。

4. まとめと今後の展望

筆者らは、以上述べたような研究を通して、細孔

の配向方向が面内で制御されたメソポーラスシリカ薄膜を宿主材料に用い、適切なゲスト種との複合化を行うことによって、巨視的なスケールでの光学的異方性を有する、種々の機能性複合体薄膜が得られることを、示してきた。この研究は、今後、細孔中に導入するゲスト種をさらに拡張することにより、光学材料以外への応用展開が期待される。また、現在は、構造異方性を用いた異方的物性の発現は、一軸配向性のシリンダー状細孔の場合にのみ達成されているが、今後、単結晶性細孔構造を有する薄膜に関しても、構造異方性を物性異方性につなげる研究が望まれる。

ここで述べた、物性の異方性発現は、メソ細孔が一方方向に配列していることを利用している。しかし、メソポーラスシリカ薄膜の大きな魅力である、細孔の配列規則性、すなわち周期構造を応用した例は、筆者の知る限りにおいては未だ無い。結晶の周期構造を用いてエレクトロニクスが発展し、波長以下の規則構造で電磁波を制御するフォトニック結晶が注目を集めているが、メソスケールの美しい周期構造を生かした有用な応用の提案が望まれる。

謝 辞

本研究は、キヤノン(株)と早稲田大学、及びカリフォルニア大学ロスアンゼルス(UCLA)との共同研究として行われたものであり、早稲田大学 黒田 一幸教授、鈴木 崇志博士(現旭化成)、福岡 歩博士(現パナソニック電工)、UCLA Tolbert教授、Schwartz教授、Martin博士、Craig博士、Molenkamp氏、キヤノン(株)野間 敬氏、渡辺 壮俊氏、川島康裕博士、伊東 美紀氏のご協力に対し、誌面を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) M. Ogawa, *Chem. Commun.*, **1996**, 1149.
- 4) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, M. H., J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 5) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 6) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science*, **273**, 892 (1996).
- 7) P. Yang, G. Wernsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, G. D. Stucky, *Science*, **287**, 465 (2000).
- 8) Ö. Dag, G. A. Ozin, H. Yang, C. Reber, G. Bussièr, *Adv. Mater.*, **11**, 474 (1999).
- 9) Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, L. Mengcheng, H. Jinman, F. Hongyou, R. Haddad, G. Lopez, A. R. Burns, D. Y. Sasaki, J. Shelnutt, C. J. Brinker, *Nature*, **410**, 913 (2001).
- 10) Y. Yamauchi, M. Sawada, T. Noma, H. Ito, S. Furumi, Y. Sakka, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1137 (2005).
- 11) H. Hillhouse, T. Okubo, J. W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, **9**, 1505 (1997).
- 12) M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, I. A. Aksay, *Nature*, **390**, 674 (1997).
- 13) H. Miyata, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7618 (1999).
- 14) T. Suzuki, Y. Kanno, Y. Morioka, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2008**, 3284.
- 15) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000).
- 16) H. Miyata, T. Noma, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **14**, 766 (2002).
- 17) H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide, K. Kuroda, *Nat. Mater.*, **3**, 651 (2004).
- 18) T. Suzuki, H. Miyata, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 4888 (2006).
- 19) H. Miyata, Y. Kawashima, M. Itoh, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **17**, 5323 (2005).
- 20) H. Miyata, K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 1448 (1999).
- 21) Y. Kawashima, M. Nakagawa, K. Ichimura, T. Seki, *J. Mater. Chem.*, **14**, 328 (2004).
- 22) H. Fukumoto, S. Nagano, N. Kawatsuki, T. Seki, *Adv. Mater.*, **17**, 1035 (2005).
- 23) A. Fukuoka, H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2002**, 284.
- 24) W. C. Molenkamp, M. Watanabe, H. Miyata, S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4476 (2004).
- 25) I. B. Martini, I. M. Craig, W. C. Molenkamp, H. Miyata, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 647 (2007).
- 26) H. Miyata, K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 857 (1999).
- 27) T. Suzuki, H. Miyata, T. Noma, K. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1831 (2008).

Silica Films with Controlled In-plane Mesoporous Structures
for Nanocomposite Materials with Optical Functionalities

Hirokatsu Miyata

Frontier Research Center, Canon Inc.

Fine control of porous structures of mesoporous silica films, prepared through self-assembly of surfactant molecules, is achieved using substrates with surface structural anisotropy. Mesoporous silica films consisting of uniaxially aligned cylindrical pores as well as those with single-crystalline porous structures consisting of hexagonally close-packed spherical pores can be prepared on a rubbing-treated polyimide film by optimizing the preparation conditions. These silica films with controlled in-plane mesoporous structures provide nanocomposite films with optical anisotropy by incorporating proper guest species with optical functionalities. In these nanocomposite films, three-dimensionally controlled orientation of the guest species leads to highly anisotropic optical properties. These films can be applied to optical devices such as low power-consuming lasers using improved optical properties originating from molecular-scale control of materials.

Key Words: mesoporous, film, orientation, anisotropy, emission

