

益田「ナノホールアレー」プロジェクト

プロジェクトリーダー 益田秀樹

【基本構想】

ナノメートルスケールの均一な細孔が規則配列した「ナノホールアレー」構造材料は、様々なナノデバイスを構築するための基本構造材料としてその有用性を増している。現在、様々な多孔性材料がナノデバイスを構築するためのキーマテリアルとして提案されているが、要求される特性を必ずしも十分に満たしているとはいえない。本プロジェクトでは、アルミニウムの陽極酸化にともない形成される多孔性材料である陽極酸化ポーラスアルミナをベースに、ナノデバイス構築に求められる細孔サイズ・形状の均一性と高い細孔配列規則性を兼ね備えたナノホールアレー構造形成プロセスの確立を試みる。陽極酸化ポーラスアルミナは、アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することにより自己組織的に形成される多孔性材料であり、高アスペクト比の直行細孔が膜面に垂直に配向した特異な構造をとる。加えて、幾何学構造を陽極酸化条件で容易に制御できるという特徴を有することから、メゾスコピック領域におけるナノ構造材料としてユニークな地位を占めている。プロジェクトでは、高規則性アルミナナノホールアレーの自己組織的な形成プロセスのほか、人工的な手法を組み合わせることで、より高度な規則性を有するナノホールアレー構造形成プロセスについても検討を行う。自己組織的な手法に人工的な手法を組み合わせたハイブリッド手法は、それぞれの手法単独では実現困難なより高度に制御されたナノ構造の形成を可能にするものと期待される。形成されたナノホールアレーは、そのユニークな幾何学構造から、様々なナノテクノロジー分野への展開が期待されるが、プロジェクトでは、実際にいくつかの分野への応用を試みる。応用に際し、アルミナナノホールアレー自身の利用のみならず、種々のナノコンポジット形成プロセス、あるいはナノホールアレーを鋳型とする他の素材への置き換えプロセスについても合わせ検討を加え、応用範囲の拡大をはかる。

1. 平成15年度の研究目的

本プロジェクトにおける研究目的は、大きく、(a) ナノテクノロジーへの展開を可能にする高度に幾何学形状が制御されたアルミナナノホールアレー形成技術の確立と、(b) 得られたナノホールアレーの応用展開の2点にまとめることができる。前年度に引き続き、平成15年度においても、上記目的に沿い、以下の具体的な項目をについて研究を実施した。

[1] アルミナナノホールアレーにおける細孔配列の高規則化、並びに細孔周期の微細化技術の確立。

[2] アルミナナノホールアレーにもとづく高密度磁気記録媒体の作製。

[3] アルミナナノホールアレーのバイオテクノロジー分野への応用。

[4] アルミナナノホールアレーの計測分野への応用。

[5] 鋳型プロセスにもとづく各種ナノ構造の形成と応用。

[6] アルミナナノホールアレーにもとづくナノチューブ形成に関する検討。

[1] のアルミナナノホールアレーにおける細孔配列の高規則化、並びに細孔周期の微細化に関

しては、自己組織的な規則構造形成プロセス、電子ビームリソグラフィーにもとづく人工的な手法によるプロセスに加え、他の物質が有する規則構造にもとづいてアルミナナノホールアレーを形成する手法についても検討を行った。

高規則性アルミナナノホールアレーの応用に関しては、昨年度から検討を行ってきた高密度磁気記録媒体の作製、バイオテクノロジー分野への応用、精密濾過応用等に加え、ホールアレーにもとづいて形成されたナノ構造に由来する各種計測系に関して検討を行った。

2. 平成15年度研究成果

1) アルミナナノホールアレーの細孔配列高規則化と細孔周期の微細化

アルミナナノホールアレーの応用範囲を拡大する上で、細孔配列の規則性の向上、あるいは様々な細孔周期、細孔径で構造が制御されたナノホールアレーを形成する技術の確立が求められる。とりわけ、量子サイズ効果に代表されるナノ構造に由来する特性を発現させるために十分に微細な細孔周期を有し、高い規則性を有するナノホールアレー構造の構築法を確立することが重要な課題と

なる。陽極酸化ポーラスアルミナにおける細孔周期は、陽極酸化時の化成電圧に比例することが知られており、微細な細孔周期で高い規則性を有するアルミナナノホールアレーを得るためには、低化成電圧条件下で、高い規則性を有するアルミナナノホールアレーの形成手法を確立することが必要となる。本プロジェクトでは、微細な細孔周期を有し、同時に高い細孔配列規則性を有するアルミナナノホールアレー形成法として、陽極酸化条件を最適化することによる自己組織化的なアルミナナノホールアレー形成手法と、アルミニウム表面にテクスチャリング処理を施すことにより孔の発生位置の制御を行うことで、より高度な規則性を有するナノホールアレーを得る手法について検討を加えた。

テクスチャリング処理にもとづき細孔の発生位置を制御し、細孔が高度に配列したナノホールアレーを得る手法においては、表面に規則的に配列した突起を有するモールドを電子ビームリソグラフィにより作製し、アルミニウム表面にインプリント処理を施すことによりテクスチャリングを行う。本手法において形成されるアルミナナノホールアレーの細孔周期は、モールドの作製精度に依存するが、平成15年度は、電子ビーム描画によるレジストパターン形成、並びにこれを鋳型とする金属モールドの作製手法に関し改善を試みた。特に、本年度、検討を加えた事項として、電子ビーム描画条件の最適化、金属モールドを作製する際のめっき条件の検討、更には、テクスチャリング処理後の陽極酸化条件の検討等があげられる。これらの検討の結果、細孔周期35nmで細孔が理想配列した陽極酸化ポーラスアルミナの作製が可能となった。

このほか、自己組織化的に規則構造を形成する材料をもとに、規則性アルミナナノホールアレーの形成を行う手法に関しても検討を加えた。この手法では、均一なサイズの微粒子の2次元規則配列を鋳型とし、アルミニウム表面に規則的な窪み配列を形成することで、陽極酸化時の孔発生点とする。この手法においては、電子ビームリソグラフィに比較し、より大面積の試料を得ることができるほか、微粒子のサイズを微小化することにより、細孔周期をより微細化したアルミナナノホールアレーの作製が可能になるという特徴がある。

これらアルミニウム表面にテクスチャリング処理を施し高規則性アルミナナノホールアレーを得る手法に加え、自己組織化的に規則配列を形成する手法に関しても低化成電圧条件を中心に検討を

加えた。

2) アルミナナノホールアレーにもとづく高密度記録媒体の作製

アルミナナノホールアレーの有望な応用分野の一つに高密度磁気記録媒体の作製がある。細孔内に強磁性体を充填することで、磁性体が非磁性体であるアルミナにより磁気的に分離された磁気記録媒体の作製が可能となる。加えて、アルミナナノホールアレーの高アスペクト比構造は、垂直方向に形状異方性を有する垂直磁気記録媒体の作製を可能にする。今年度は、媒体記録密度の向上を中心に検討を加え、細孔周期35nmのCo強磁性体配列の形成を実現した。今回の検討で得られた媒体は、1サイトに1ビットの記録を行うことを仮定すれば、0.6Tビット/in²の記録密度に相当する。

このほか、高密度記録媒体形成に必要な基礎技術として、Si等の平滑基板上にアルミナ/強磁性体ナノコンポジット構造を形成する手法に関しても検討を加えた。

3) 生体関連分子の規則配列形成への応用

アルミナナノホールアレーをベースに2次元、3次元の生体関連分子の規則配列の構築、更には、様々なバイオデバイスの作製が期待される。本年度は、生体関連分子の中でもとりわけ重要なDNAを中心に、2次元、あるいは3次元規則配列の形成と得られた規則配列構造におけるハイブリダイゼーション特性の評価を行った。これらの検討結果は、高密度・高効率DNAチップ作製のための有用な知見となることが期待される。

アルミナナノホールアレー細孔内に金属(Au)を充填し、末端に-SH基を有するDNAを固定することで種々のDNAパターンを得た。得られたDNAナノパターンに対するハイブリダイゼーション特性の評価を行った結果、ハイブリダイゼーション速度がパターンサイズに依存すること見出され、ナノ構造にもとづきハイブリダイゼーション特性の制御が可能であることを示唆する結果となっている。細孔内壁にDNAを固定した3次元タイプのDNAアレーに関しては、検体溶液を流通させることで、通常のDNAアレーに比較し高いハイブリダイゼーション効率を実現できることを確認した。

このほか、ナノホールアレー細孔内に異なる種類の物質を規則的に充填し、これをベースに複数の生体関連分子の規則モザイク配列を形成する手

法に関しても検討を行なった。

4) アルミナナノホールアレーの計測への応用

アルミナナノホールアレーをベースとし、様々な計測システムを構築することができる。一例として、ナノホールアレー細孔内に充填された金属、あるいは半導体を利用した微小電極アレーをあげることができる。今年度は、微小電極系を進展させ、ナノサイズの半導体 (TiO_2) を取り囲む形で形成された Au 微小電極により、半導体の光励起にともなう短寿命活性種が高効率に検出可能なことが確認された。本手法は、今後、溶液内の様々な反応活性種の検出や反応機構の解明に有効な手法となることが期待される。

5) 鋳型プロセスにもとづく種々のナノ構造形成と光センシングへの応用

アルミナナノホールアレーの幾何学構造を他の材料に転写することで、応用範囲の拡大をはかることができる。本年度は、アルミナナノホールアレーを鋳型とする金属、半導体、ポリマー等への転写プロセスに関し検討を行ない、得られたナノ構造の光センシングへの応用を中心に検討を加えた。

アルミナナノホールアレーを鋳型とし、同一の幾何学構造を金属に転写することでメタルナノホールアレーを得る手法においては、幾何学構造に由来するメタルナノホールアレーのユニークな光学特性を明らかにするとともに、透過特性が周囲の屈折率に依存して変化することを利用した固液界面センシングシステムの提案を行った。

このほか、アルミナナノホールアレーにもとづいて形成される微小金属ドットアレーによるプラズモン吸収、表面増強ラマン等の現象に関しても検討を加えた。

6) ナノホールアレーにもとづくナノチューブ形成

アルミナナノホールアレーを構成する各セルを様々な手法により単離することで、均一なサイズのアルミナナノチューブが得られる。この手法に関して前年度に引き続き検討を加え、より微細なチューブが形成可能な条件、あるいは、細孔内に導電性物質を充填した後セルを分離することで、導電体が絶縁層でコートされたナノケーブル構造の形成が可能なことを確認した。現在、これらの構造の機能的な応用に関して検討を行っている。

インプリントプロセスにもとづくアルミナナノホールアレーの微細化と磁気記録媒体形成への応用

益田 秀樹, 安井賢志, 玉村敏昭, 西尾和之

1. はじめに

陽極酸化に先立ち、Al表面に規則的な突起配列を有するモールドによりテクスチャリング処理を施し陽極酸化を行うことで、細孔発生位置を制御し、試料全面にわたって細孔が理想配列したアルミナナノホールアレーを得ることができる¹⁻⁶。この手法において得られるアルミナナノホールアレーの細孔周期は、テクスチャリングに用いるモールドの作製精度に依存する。従って、より微細な細孔周期を有するアルミナナノホールアレーを得るためには、モールドの突起配列周期の微細化を行うことが必要となる。ここでは、電子ビームリソグラフィにもとづいて形成されるモールドにおける突起周期の微細化と、それにもとづくアルミナナノホールアレー細孔周期の微細化についての検討結果を示す。加えて、細孔周期の微細化が特性に直接反映する応用例として、インプリントプロセスにもとづいて形成されたシングルメインアルミナナノホールアレーを用いるパターンド磁気記録媒体の高密度化についての検討結果を示す。

2. 実験

2-1 インプリント用メタルモールドの作製と微細化

図1にインプリント用モールドの作製プロセスを示す。モールド作製プロセスは、電子ビーム描画によるレジストパターンの形成と、それを鋳型とする金属(Ni)によるモールド作製からなる。電子ビーム描画により形成されたレジストパターンに金属コートをし、Niめっきを行った後、レジストを溶解除去することでNiモールドを得た。

2-2 アルミナナノホールアレーの形成

形成されたNiモールドを用いAl板にインプリント処理を施し、その後、陽極酸化を行うことで細孔が理想配列したアルミナナノホールアレーを得た。このとき、陽極酸化電圧はテクスチャリングにより形成された窪み間隔に合わせ調整した。

2-3 アルミナナノホールアレーへの強磁性体充填による磁気記録媒体の形成

得られたアルミナナノホールアレー細孔内に電析法により強磁性体の充填を行った。今回の検討では、

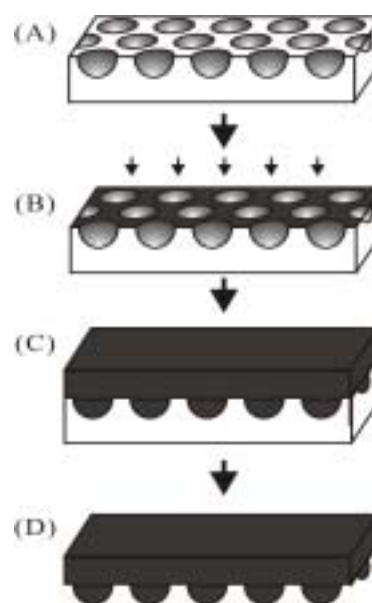


図1 メタルモールド作製プロセス(A)レジストパターン (B)スパッタ(C)めっき(D)レジスト溶解除去

CoSO₄·5H₂O 50g/L, H₃BO₃ 20g/L を電解液とし、交流電析法を用いCoの細孔内への充填を行った。

2-4 蒸着Alを用いたアルミナナノホールアレーの形成

Si基板の上にスパッタ法によりAl層を形成し、これにインプリント施した後陽極酸化することで、理想細孔配列を有するアルミナナノホールアレーを形成して、その後細孔内へ金属を充填することでSi基板上への磁気記録層の形成を行った。

3. 結果・考察

3-1 シングルメインアルミナナノホールアレーの形成

図2に今回の検討で作製された典型的なNiモールドのSEM観察像を示す。周期40nmの規則的な突起配列がモールド全面に形成されている様子が確認できる。

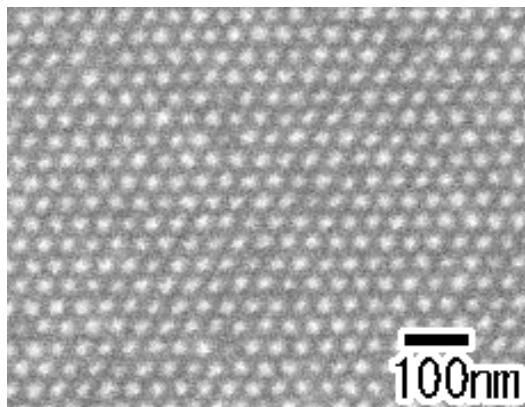


図2 40nm 周期 Ni モールド

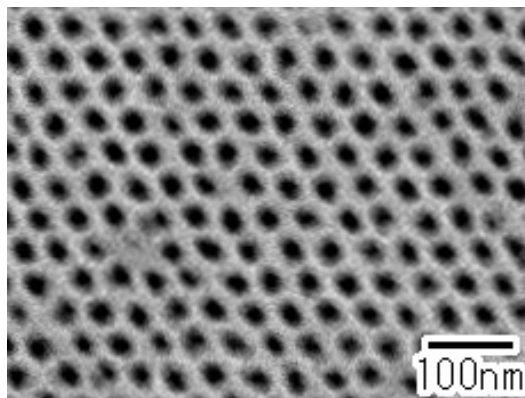


図3 40nm 周期アルミナナホールアレー

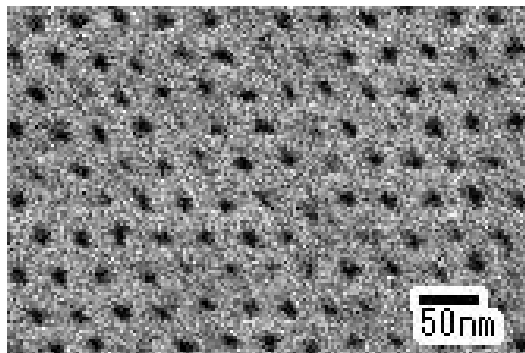


図4 35nm 周期アルミナナホールアレー

図3には、図2で示されたNiモールドを用いAlにインプリント処理を施し、 H_2SO_4 を電解液とし陽極酸化することで形成されたアルミナナホールアレーのSEM像を示す。細孔が理想配列した構造が形成されている様子が確認できる。

図4には、Niモールドの突起配列周期の微細化を進め、35nm細孔周期のアルミナナホールアレーの作製を行なった結果を示す。細孔配列に若干の欠陥部分が観察されるものの、シングルドメインで細孔が理想

配列したアルミナナホールアレーが得られていることが確認される。図4の試料において細孔径は約15nmであり、今後、様々なナノデバイスの出発構造への応用が期待される。

3 2磁性体充填と磁気記録媒体の作製

形成されたシングルドメインアルミナナホールアレーの細孔内に金属を充填することで磁気記録媒体の作製が可能となる。図5には、アルミナナホールアレー(周期40nm)に電析法によりCoを充填することで形成されたアルミナ/Coコンポジット構造のSEM写真を示す。Co充填は、交流10V、約1min間電解を行うこともより行った。細孔間隔がより大きな試料の場合、Co電析を容易にするため、陽極酸化終了時に化成電圧を低下させ、バリア層厚を低減させる処理(電流回復処理と呼ばれる)が必要となるが、細孔周期の微細化にともない、バリア層厚が減少することから、電流回復処理を必要とせずCoの電析が可能であった。

図6には35nm周期のアルミナナホールアレーにCoを充填し得られたアルミナ/Coコンポジットの例を示す。ほとんどの孔に均一にCoが充填されている様子が確認できる。図6の試料において、破断面観察から

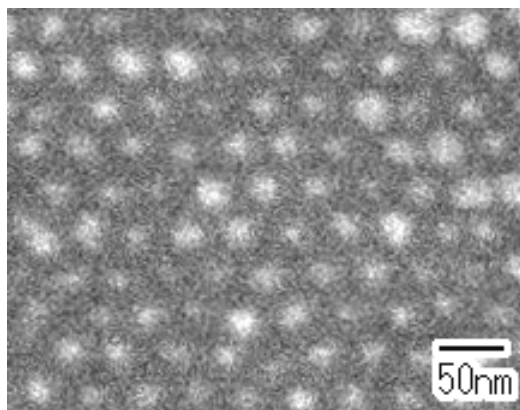


図5 40nm 周期アルミナ / Co コンポジット

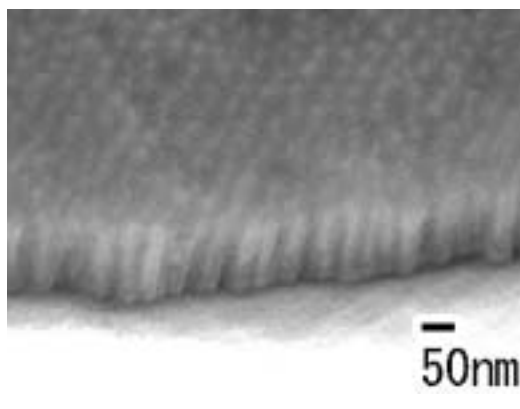


図6 35nm 周期アルミナ / Co コンポジット

得られたアスペクト比は、7である。

3 3 Si基板上へのアルミナ / 磁性体コンポジット形成

アルミナ / Co ナノコンポジットによる高密度記録媒体の作製に際し、記録・読み出しを高精度に実現するためには、コンポジット層を平滑な基板上に形成するのが望ましい。図7には、Si基板上にスパッタにより形成されたAlに、インプリント処理を施した後、陽極酸化を行いアルミナナノホールアレーを形成し、その後細孔内にCoを電析することで形成されたアルミナ / Coコンポジットの例を示す。Si基板上においても規則的な強磁性体アレーが形成可能なことが確認されており、今後、細孔周期をより微細化することにより、有用な構造となることが期待される。

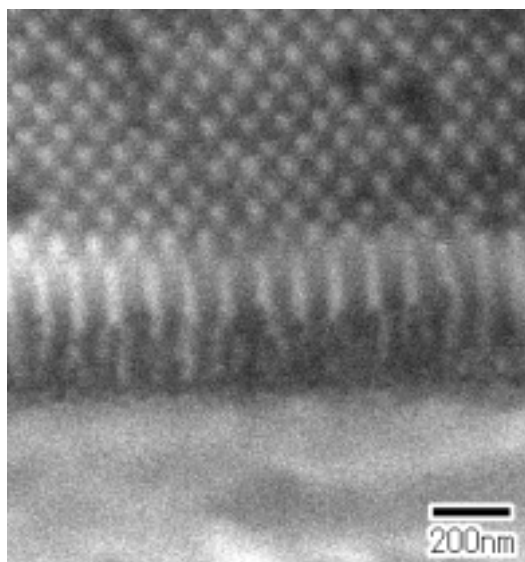


図7 Si基板上アルミナ / Co コンポジット

4 . まとめと今後の展開

電子ビーム描画とめっきプロセスを組み合わせたNiモールド形成プロセスと、これをテクスチャリングに用いたアルミナナノホールアレー形成プロセスにより、細孔周期35nmのシングルドメインアルミナナノホールアレーの作製が可能なが確認された。更に、細孔内に強磁性金属であるCoを電析することにより、アルミナ / Co ナノコンポジットの形成が可能なが確認された。今回得られたコンポジット構造は、記録密度換算で0.6 Tb / in²に相当する。今後これらのコンポジット構造の磁気特性について検討を加える予定である。このほか、磁気記録媒体作製のための基盤技術として平滑な基板上へのコンポジット構造形成に関しても検

討を加え、コンポジット構造の形成が可能なが確認された。

【参考文献】

1. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, Appl. Phys. Lett., **71**, 2770 (1997).
2. H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B, **19**, 569 (2001).
3. H. Masuda, K. Yasui, Y. Sakamoto, M. Nakao, T. Tamamura, K. Nishio, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L1267 (2001).
4. H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, Appl. Phys., **78**, 826 (2001).
5. S. W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B, **16**, 1145 (1998).
6. H. Masuda, K. Kanazawa, K. Nishio, Chem. Lett., **12**, 1218(2002).

微粒子規則配列をテンプレートとしたポーラスアルミナの作製

松井 良隆

1. はじめに

陽極酸化ポーラスアルミナはアルミニウムの陽極酸化により得られる多孔性皮膜で、サブミクロンからナノスケールの細孔配列を持つポーラスアルミナは、電子デバイスやバイオデバイスなどを高集積化のためのテンプレート材料として注目を集めている¹。このポーラスアルミナの細孔配列、細孔径の規則性と均一性の向上のため、テクスチャリング処理が用いられる。これは陽極酸化前のAl地金表面に周期的なパターンをテクスチャリングすることにより細孔発生の開始点を制御し、そのパターンに対応したホールアレー構造を得る方法である。代表的なテクスチャリング法は、微細な突起配列を持つモールドを利用したインプリント法が提案されている²⁻⁵。これはまず、電子ビームリソグラフィーなどの微細加工技術により、SiCなどの硬い物質の表面に周期的な突起配列を形成する。そし

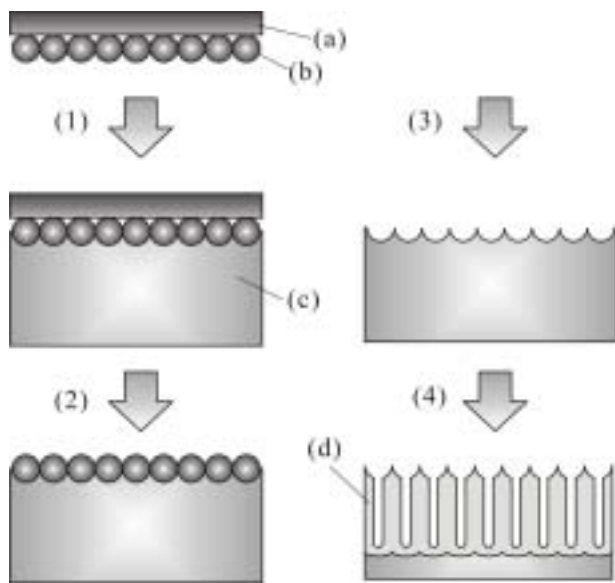


図1. ポリスチレン微粒子配列をテンプレートとしたポーラスアルミナの作製, (1) Al蒸着, (2) 基板から剥離, (3) トルエン洗浄, (4) 陽極酸化, (a) 基板, (b) ポリスチレン微粒子, (c) 蒸着Al, (d) ポーラスアルミナ

て作製した周期的な突起配列を持つモールドをアルミニウムの表面にナノインデンテーション処理を施し、対応した窪み構造が転写されたアルミニウムを陽極酸化することにより、モールドの突起配列に対応したポーラスアルミナを作製する方法である。しかしこの方法は電子ビームリソグラフィー装置などの高価な機械を必要とし、数mm角以上の広いエリアを描画する

ことは装置の性質上困難である。そこで新たなテクスチャリング法として、自己集合的に2次元規則構造を形成する微粒子配列をテンプレートとする方法について検討を行った⁶。ポリスチレン微粒子は $\sim 100\text{nm}$ 程度の範囲で単分散に近い狭い粒径分布をもつ微粒子が得られ、このラテックス溶液を乾燥することにより微粒子が6方細密充填構造の2次元結晶を形成することが知られている⁷。今回はこのポリスチレン微粒子配列を出発構造とした高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの形成について報告する。

2. 実験と結果

図1に微粒子規則配列をテンプレートとした高規則性陽極酸化ポーラスアルミナ作成のプロセス図を示す。ガラス、シリコン単結晶などの平滑な基板の上にOリングを設置し、内側にポリスチレンラテックス水溶液を滴下した。その後、密閉した容器中で数日かけて溶媒をゆっくりと乾燥させることにより、ポリスチレン微粒子の2次元結晶を得た。図2にこの方法で作製した自己規則的に形成した微粒子配列のSEM写真を示す。200nmのポリスチレン微粒子が2次元の6方細密規則構造を形成することが確認できた。

続いて得られた微粒子規則配列表面に真空蒸着でAlを約 $3\mu\text{m}$ 製膜した。得られたAlは機械的に基板から剥離後、トルエンに浸漬して表面のポリスチレン微粒子配列を洗浄、除去した。得られたAlを17%の0.5~2.8wt%のシュウ酸溶液中

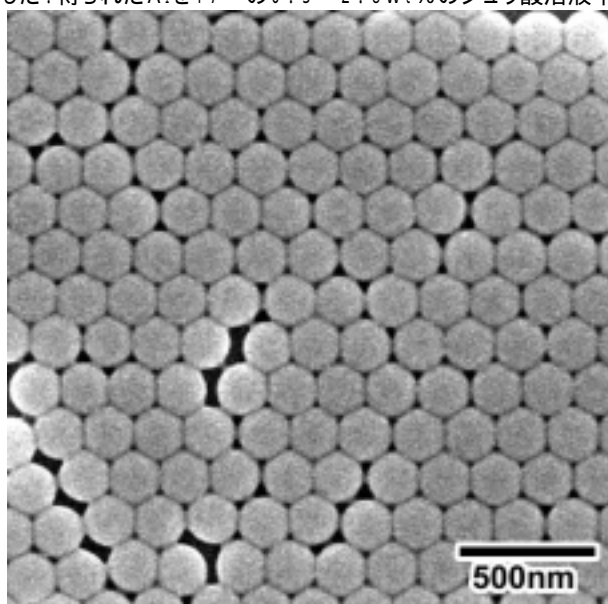


図2 200nm ポリスチレン微粒子の2次元結晶

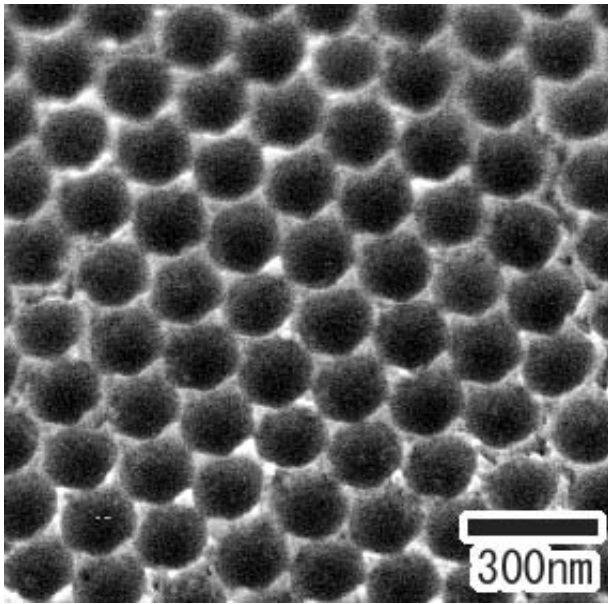


図3 微粒子配列除去後のアルミニウム表面SEM写真

で直流電源を用い、80Vで3分間陽極酸化した。陽極酸化したポーラスアルミナは30の5wt% 磷酸溶液中で80分間口径拡大処理を行った。

図3に蒸着したAlを基板から剥離後、表面のポリスチレン2次元結晶を洗浄した後のAl表面SEM写真を示す。ポリスチレン微粒子配列に対応した規則的な周期構造がAl表面に転写されている様子が確認できる。このことから、直径200nmの微粒子配列によって形成された周期的な凹凸構造がAlの蒸着により転写できることが確認できた。

表面凹凸構造が転写されたAlから得られた高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの表面と破断面SEM写真を図4に示す。六角形のセル配置構造を持つ理想配列に近いポーラスアルミナが得られた。細孔周期は200nmでポリスチレン微粒子規則配列の周期と対応したポーラスアルミナが得られた。細孔はアルミニウム表面から垂直に成長しており、ポリスチレン微粒子によりテクスチャリングされた表面くぼみの底部から細孔が誘導されていると考えられる。

3. 考察及び今後の展望

以上のように、微粒子規則配列が形成する周期的な表面凹凸構造を真空蒸着によりAlへ転写することができた。Alに転写された周期構造は陽極酸化の開始点として作用し、微粒子配列に対応した周期を持つ高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを作製することが出来た。Al表面に転写された周期的な窪み構造が細孔を誘導することが確認できた。

規則配列を形成する微粒子はポリスチレン以外にも様々なものが知られており、より小さな周期の微粒子規則配列を鋳型とすることにより、得られるポーラスアルミナの周期もより小さくなること考えられる。そこで、電子ビーム描画装置では作製困難な微細周期の高規則性ポーラスアルミナ作成において、微粒子配列をテンプレートとしたテクスチャリングプロセスにより作製可能となることが期待できる。

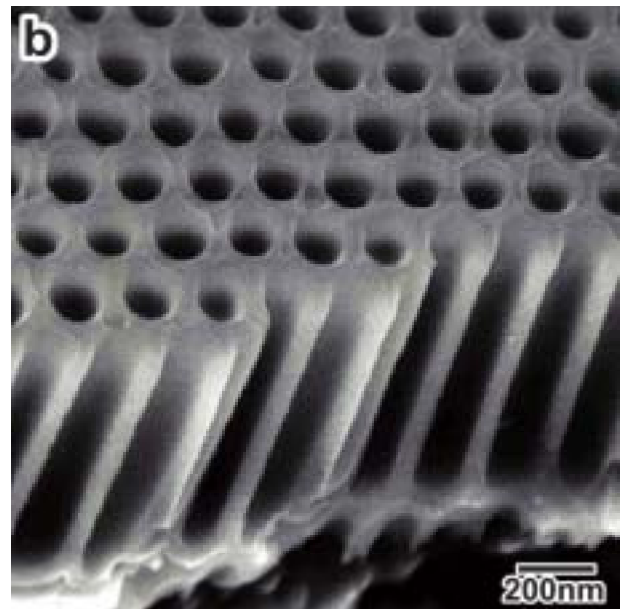
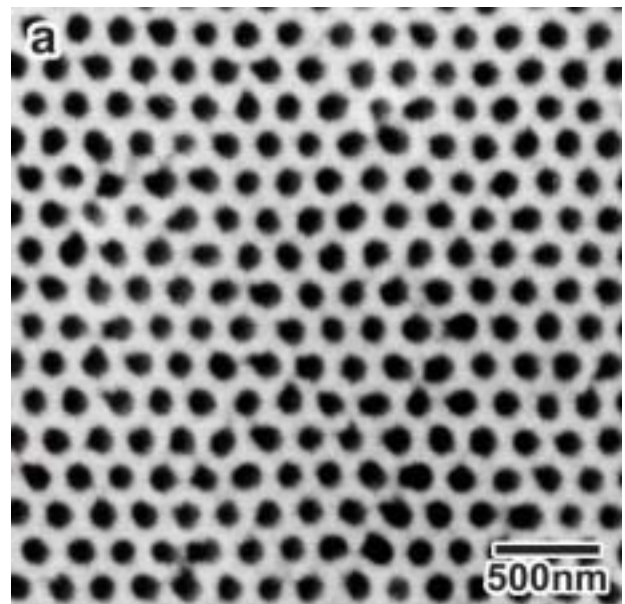


図4 微粒子規則配列をテンプレートとして得られた陽極酸化ポーラスアルミナ、a表面SEM像、b破断面SEM像

【参考文献】

1. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
2. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(19), 2770 (1997).
3. H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, **148** B152 (2001).
4. H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, and A. Yokoo, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 826 (2001).
5. M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 569 (2001).
6. H. Masuda, Y. Matsui, F. Matsumoto, and K. Nishio, *Chem. Lett.*, **33**, 585 (2004).
7. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).

陽極酸化ポーラスアルミナを用いた生体関連分子の高規則配列パターンの作製

松本 太, 原田真宏

1. はじめに

ナノメートルレベルで生体関連分子の規則配列構造を形成する技術の確立は、様々な分子をボトムアップ手法に基づき任意に配列させ、ナノデバイスを作製する場合において重要な課題とされ、様々な研究が近年盛んに行われている¹。生体関連分子のナノメートルスケールでの規則配列を形成するためのアプローチの一つに、自己組織化的に形成されるナノ構造を基盤とすることにより、分子を任意に配列させ、より機能性の高い構造を作製しようとする試みが多く報告されている²。本研究では、自己組織化的に規則的なナノポーラス構造を形成する代表的な物質である陽極酸化ポーラスアルミナ³を生体関連分子の配列基板として用いることにより、生体関連分子をナノメートルレベルで、任意にパターンニングする技術の確立とその応用について検討を行った。

2. 生体関連分子の二次元パターンニング

酸性溶液中におけるアルミニウムの陽極酸化によって規則的なナノポーラス構造を形成する高規則性陽極酸化ポーラスアルミナは、細孔径が均一で、高アスペクト比の直進性の良い細孔が基板面に対して垂直に成長し、その細孔が細密充填構造を取って規則正しく配列している構造を取ることを特徴とする。これらの細孔周期、細孔径、細孔の深さを陽極酸化条件によって容易にコントロールすることができることから、蛋白質、抗体、DNA に代表される分子認識能に優れた生体関連分子を、ナノホールアレイ構造を利用して二次元的に高密度に配列させることにより、生体関連分子の機能を発現させた新たなバイオエレクトロニクスデバイスを構築する技術の確立が期待できる。この陽極酸化ポーラスアルミナのナノメートルレベルの均一な径を有する細孔が規則的に配列した構造の作製方法として、細孔内に金(Au)などの物質を充填することにより均一な径を有するディスクアレイを作製し、このディスク上に選択的に生体関連分子を固定することで生体関連分子の二

次元ナノアレイ構造を形成させる方法がある(図 1)。高規則性陽極酸化ポーラスアルミナは、陽極酸化条件などを制御することにより、細孔周期をコントロールすることができることから³、様々な生体関連分子パターンのサイズや間隔を持つ二次元配列構造を形成させることができるのが大きな特徴である⁴。また、ポーラスアルミナの細孔の任意の位置にのみ物質を充填する⁵、あるいは、複数の物質を規則的に充填することも可能であることから、生体関連分子と充填される物質間の相互作用の違いに基づき、パターン間隔の制御、および複数の分子のパターニングも可能となる。近年、DNA マイクロアレイ(DNA チップ)などに代表される生体関連分子の機能を同時並行的に解析する方法において、従来用いられてきた二次元基板上に生体関連分子を規則的に配列させたバイオチップをより高密度化するだけでなく、バイオチップの高機能化、多機能化に有効な手段となると期待できる。

2.1 フェリチン蛋白質の一分子配列化

本プロジェクトでは、これまで高規則性陽極酸化ポーラスアルミナに Au を充填して作製した Au ナノディスクアレイ上に選択的に分子を吸着させることにより DNA やフェリチンなどのアレイが作製できることを報告してきた^{4,6}。孤立分子を規則的に配列させる技術の開発を目的として、これまでに報告しているものに比べてディスクサイズを小さくした、ディスク径 20 nm、周期 45 nm のディスクアレイを用いて検討を行った。また、配列の規則性を向上させるため、インプリント法により作製した理想配列ポーラスアルミナでディスクアレイを作製し、配列操作を行うことにより、広範囲に渡る生体関連分子の理想配列構造の作製を試みた。

アルミニウム板に規則的な突起配列を有するモールドを用いてインプリント処理を施し、陽極酸化を行うことで、理想配列陽極酸化ポーラスアルミナを得た。その後、細孔内に Au を交流電析により充填することで Au ディスクアレイを作製した。フェリチン分子(分子径: 12 ~ 13 nm)は、図2に示す反応スキームにより分子表面に SH 基を導入し、SH 基と Au 表面の結合により Au 表面に固定した。

図3は、理想配列 Au ディスクアレイ上に SH 基を導入したフェリチン分子の選択的固定化を行った基板の表面 SEM 像を示す。低倍像から、Au ディスクが広い範囲に渡って規則的に配列していることがわかる。また、高倍像からは、

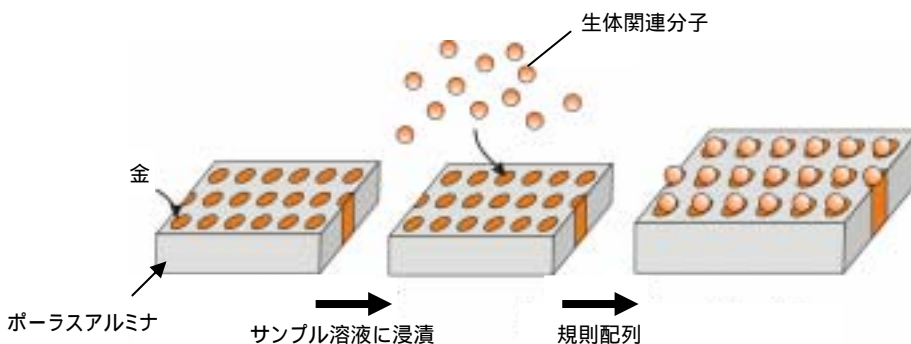


図 1 Au ナノディスク上への生体関連分子の規則配列構造の形成模式図

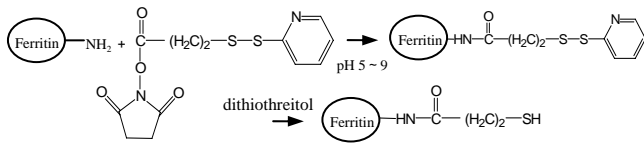


図2 フェリチン分子表面への SH 基の導入反応スキーム

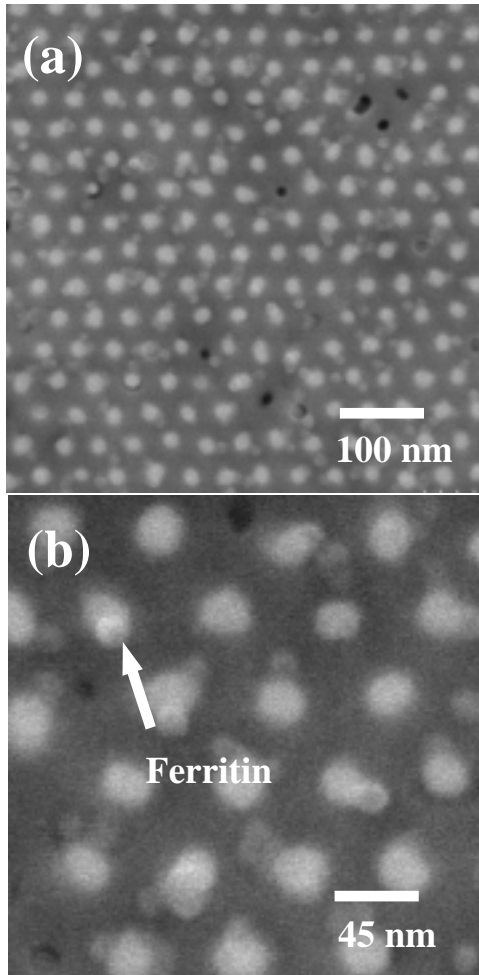


図3 Au ディスクアレイ(45 nm ディスク周期)上への修飾フェリチン分子のナノパターンニングの SEM 観察結果 (a) 低倍, (b)高倍率像.

Au ディスク部分にフェリチンが選択的に吸着している様子が観察される. SEM 観察における Au ディスクの輝度が高いため, 吸着したフェリチンの数を正確に見積もることは困難であるが, ディスクから一部がはみ出ているフェリチンを含めるとディスク当たり 1~数個のフェリチンが吸着していると考えられた. 金ディスク以外のアルミナ部分においては, フェリチンは観察されていないことから, 45 nm 周期でのフェリチン分子のナノパターンニングが行えていることを確認した. フェリチン分子に SH 基を導入しない場合と比較し, 十分な吸着量, および Au 表面への選択性が向上した.

2.2 パターン間隔を制御したナノパターンニング

ポーラスアルミナの細孔内に選択的に物質を充填することにより, 任意の間隔で生体関連分子を配列させた高規則性ア

レイの作製について検討した. 任意の間隔を持った生体関連分子のナノパターンニングの基板として, 200 nm 細孔周期のポーラスアルミナの細孔6個置きに Au を充填したディスク(50 nm)アレイを作製した. このアレイは, これまで報告してきた 500 nm 細孔周期のポーラスアルミナの細孔すべてに Au を充填することにより作製した Au ディスク(125 nm)アレイを用いた DNA パターン^[4]のサイズをより小さくすることにより生じる蛍光色素標識による DNA パターンの観察における解像限界の問題を解決するためにディスク間隔を十分に取った DNA アレイを得ることを目的に作製を試みた⁷.

1.2 μm 周期 Au ナノディスクアレイの作製には, 200 nm 周期で突起があり, その突起が6個置きに欠落している SiC モールドを用いて Al 板上に規則的な窪みを作製し, その後, 酸性溶液中での陽極酸化によって高規則性ナノホールアレイ構造を

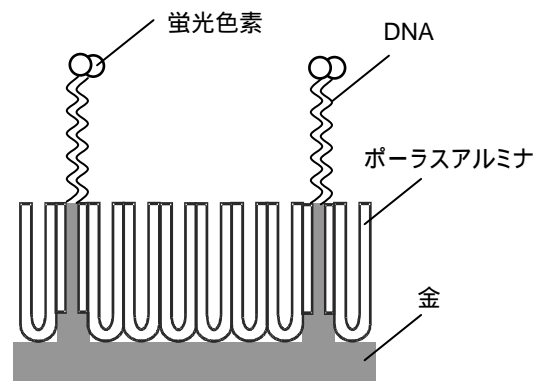


図4 Au ディスクアレイ上での DNA 配列構造の模式図

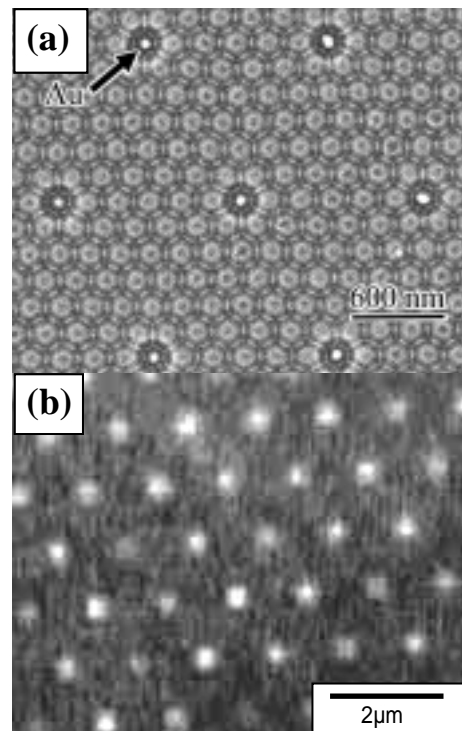


図5 Au ディスクアレイおよびディスクアレイ上での DNA 配列構造の観察結果. (a) SEM 像, (b) 蛍光顕微鏡像

得た。この場合、凹部に生成する誘導孔に比べ、凹部でない部分にできる自己修復孔の成長速度が遅いことから、リン酸水溶液中においてエッチングを行うことにより、選択的に、自己修復孔を貫通孔化した。貫通孔に Au を充填することにより、1.2 μm 周期 Au ディスクアレイ(50 nm)を作製した(図4)。DNA は、5'末端に Cy3 を、3'末端に SH 基を有する、22 塩基の一本鎖合成 DNA を用いた。Au ディスクアレイ基板の上に DNA 溶液を滴下し、10 分後に水で洗浄することにより、DNA を固定した。DNA の観察は、蛍光顕微鏡(OLYMPUS 社製)を用いて行った。

図5は、作製した Au ディスクアレイ基板および Au ディスクアレイ上に DNA を配列させた場合の基板表面の観察結果である。作製した基板は、1.2 μm の間隔を持ち Au ディスクが規則的に配列していることが確認できる。DNA の集積構造の場合、Au ディスクの配列に従い、1.2 μm ごとに規則的な蛍光輝点が観察され、これまで作製してきた DNA 配列構造に比べ、小さな蛍光輝点が配列していることがわかる。これらの結果から、配列間隔、ディスクサイズなどを制御した Au ナノディスクアレイを用いることによって、DNA の配列をナノメートルレベルで任意にコントロールできることが明らかとなった。

2.3 複数分子のモザイクパターンニング

これまで陽極酸化ポラスアルミナを用いて、一つの基板の上に種類の生体関連分子配列を検討してきた。機能性デバイスを形成させるためには、複数の分子を規則的に配列させる技術の確立が必要である。そこで、アルミナの細孔内に規則的に Au と酸化チタン(TiO_2)を充填してモザイクアレイを作製し、ディスクへの吸着の違いを利用することにより塩基配列の違った DNA をモザイク状にナノパターンニング(図6)する技術について検討した⁸。

Al 基板に 200 nm 周期突起が六方配列に 1/3 の欠陥を導入したモールドをインプリントし、陽極酸化を行った。リン酸溶液中で適切な時間エッチングによりインプリントしていない部

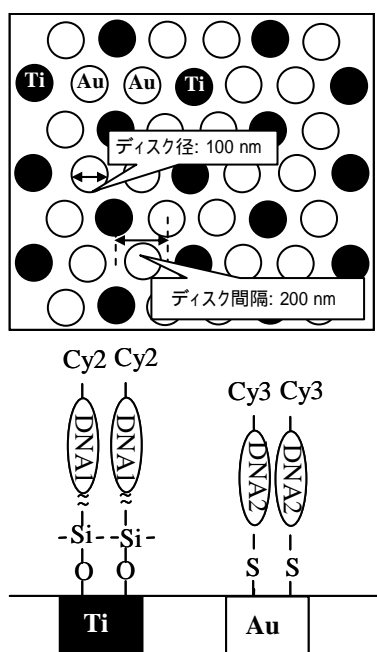


図6 Au- TiO_2 モザイクアレイに基づく DNA ナノパターンニング

分の細孔を選択的に貫通孔化し、 TiO_2 を電析により充填した。さらに、残りの細孔を貫通孔化し、細孔に Au を充填することで TiO_2 -Au モザイクアレイとした。パターンニングに用いた2種類の DNA は、それぞれ 5'末端に SH 基、 NH_2 基を、3'末端に蛍光色素 Cy3、Cy2 を標識したものをを用いた。SH 基末端の DNA は、S-Au 結合により Au ディスク表面に固定を行い、 NH_2 基末端の DNA は、 TiO_2 表面の OH 基に基づき、-O-Si- 結合を通して固定した。

図7に Au- TiO_2 モザイクアレイ上に DNA を固定した基板の蛍光顕微鏡観察結果を示す。 TiO_2 上に DNA を固定した場合、 TiO_2 ディスク間隔 250 nm ごとに蛍光輝点が観察できる。一方、Au 上に DNA を固定した場合、基板一面に蛍光が観察されるが、その蛍光内に規則正しく配列した黒点が観察され、その黒点の周期は、350 nm であった。隣り合った Au ディスクの間隔は 60 nm であるため、各 Au ディスク上に固定された DNA のパターンを解像することができないが、 TiO_2 には DNA が固定されていないため、 TiO_2 を隔てた Au ディスク上からの蛍光は解像が取れ、 TiO_2 の位置からの蛍光が観察されず、黒点となる。以上の結果から、二種類の DNA をそれぞれのディスクに固定することができること、及びパターンを観察が蛍光顕微鏡で行えることを確認した。

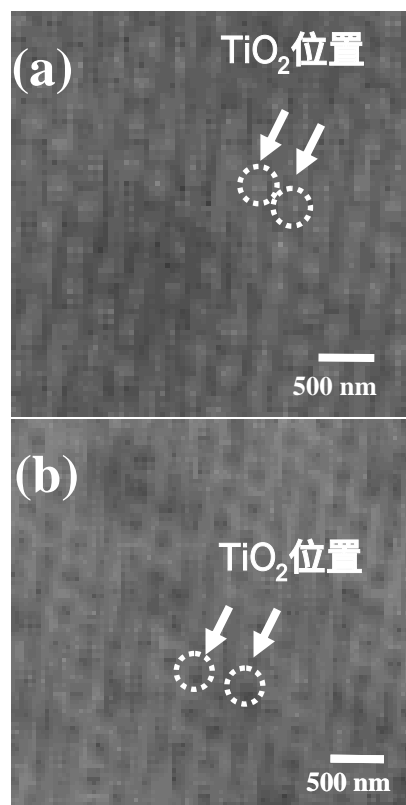


図7 モザイクアレイ上の DNA の蛍光顕微鏡観察結果。(a) TiO_2 に固定した Cy2-DNA からの蛍光、(b) Au に固定した Cy3-DNA からの蛍光

3. DNA アレイのフロースルー型によるアレイの高機能化

近年、解析の再現性を保ちながら、迅速性を改善することを

目的とし、ポラスガラスやポラスアルミナの細孔内壁に DNA を固定し、基板内にターゲット DNA 溶液を通過させる三次元型の DNA アレイが注目されている。このシステムでは、ハイブリダイゼーション効率を高めることにより、分析時間を大幅に短縮することができる。これまで、細孔の直行性が高く、細孔が規則的に配列した理想配列陽極酸ポラスアルミナの細孔内壁に DNA を固定化することにより、従来の二次元 DNA アレイに比べより高い DNA 密度を有する三次元アレイ(図8)を作製することができることを明らかにしてきた^{9,10}。そこで、ポラスアルミナを用いた三次元 DNA アレイの高性能化について検討を行った。細孔内にターゲット DNA 溶液を一定流速で流すことにより、各細孔内でのハイブリダイゼーションに基づく蛍光輝点の観察を行い、ターゲット DNA 溶液を細孔中に流すことによりハイブリダイゼーション時間の短縮について調べた。

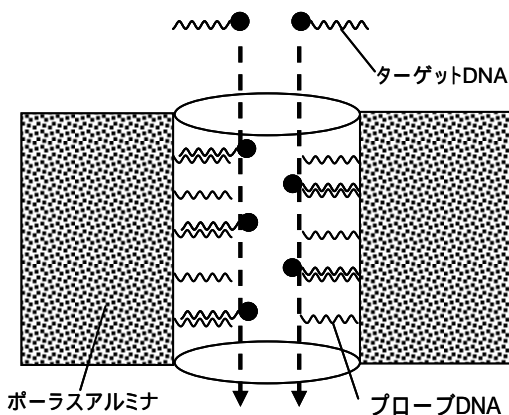


図8 アルミナナノホールアレイを用いたフロースルー型三次元 DNA アレイの模式図

図9は、ターゲット DNA 溶液を細孔内に通し、500 nm 周期のポラスアルミナ内のプローブ DNA とのハイブリダイゼーションに基づく蛍光観察を行った結果である。反応時間 30 分程度から、蛍光輝点が観察できるようになり、90 分において、輝点の配列が完成することがわかる。ターゲット DNA 溶液を細孔内に流さなかった場合に比べ、ハイブリダイゼーションに要する時間が半分以上短縮されたことを確認した。

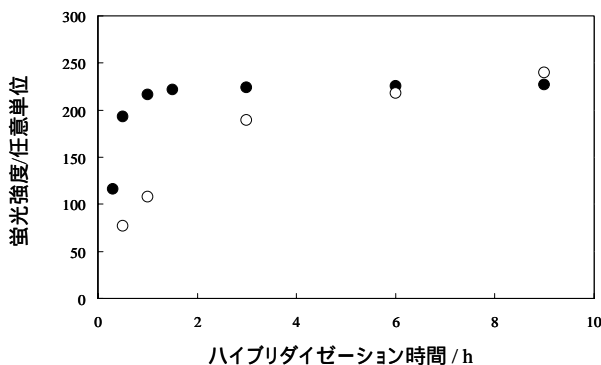


図9 ハイブリダイゼーション時間に対する蛍光強度の変化。(●: 0.3 mlcm⁻²min⁻¹ でターゲット DNA 溶液を細孔内に流した場合、○: 試料をターゲット DNA 溶液に浸漬)

4. まとめ

本研究では、生体関連分子の様々な規則配列構造作製のための基板として細孔サイズおよび細孔配列の規則性の高い陽極酸化ポラスアルミナの適用について検討した。ポラスアルミナを用いた生体関連分子アレイは、これまで報告されているバイオチップに比べ、そのスポットサイズが格段に小さくなっていることから、これまででない特性を示すことが予想できる。また、バイオチップは、今後、チップのサイズダウン化と多機能化の方向に進むと考えられ、本研究で検討したポラスアルミナによるパターンサイズの微細化、生体関連分子パターンのサイズ、間隔、および違った種類の分子の規則配列の制御は、今後、益々有用性を増すものと期待される。

【参考文献】

1. A. S. Blawas and W. M. Reichert: *Biomaterials*, **19**, 595 (1998).
2. 松本 太, 益田秀樹, バイオチップの最新技術と応用, ナノポラス材料に基づくバイオチップ, シーエムシー出版, (2004), 33-41.
3. Hideki Masuda, Futoshi Matsumoto, and Kazuyuki Nishio, *Electrochemistry*, **72**, 389 (2004).
4. F. Matsumoto, K. Nishio, H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L640 (2004).
5. F. Matsumoto, M. Harada, N. Koura, K. Nishio, H. Masuda, *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2004) in press.
6. H. Masuda, H. Hogi, K. Nishio, F. Matsumoto, *Chemistry Letters*, **33**, 812 (2004).
7. F. Matsumoto, M. Harada, K. Nishio, H. Masuda, submitted.
8. F. Matsumoto, H. Mochimaru, K. Nishio, H. Masuda, submitted.
9. F. Matsumoto, K. Nishio, H. Masuda, *Advanced Materials*, accepted.
10. 松本 太, 益田秀樹, *工業材料*, **52**, 10 (2004).

陽極酸化ポーラスアルミナを用いたモザイクアレイの作製 および高感度検出への応用

松本 太, 原田真宏

1. はじめに

近年、電極のサイズをナノメートルレベルまで小さくすることにより、物質供給速度を向上させ、電気二重層の充電電流を小さくさせた微小電極アレイの微量分析分野への応用が注目されており、様々な作製方法が報告されている。しかし、測定される系に合わせて電極のサイズ、間隔、配置を任意にコントロールすることは難しく、限られたものしか作製できなかった。本研究では、これまで本プロジェクトで確立したポーラスアルミナの細孔の選択的貫通孔化の方法を利用することにより、任意の位置の細孔のみに物質を充填する技術を用いることにより、二種類の物質がモザイク状に充填されたモザイク電極アレイを作製した。作製したモザイクアレイの応用として、導通を取らない酸化チタン(TiO₂)ディスクとその周りに金(Au)ナノ電極を配置したディスクアレイを作製することにより、TiO₂の光励起反応により生成する寿命の短い化学種を周りに配置した電極で検出を試みた(図1)。本報で示したモザイクアレイ電極の作製は、中心のTiO₂部を他の物質に代える、あるいは、表面に他の分子種を固定することで、様々な短寿命種の検出に用いることができる。

2. TiO₂-Au モザイク電極アレイによる光励起反応の検討

二酸化チタン(TiO₂)は、紫外線照射によって生成する電子および正孔から反応性の高い活性酸素種を生じる。これらは、様々な汚染物質などを分解することができることから、近年、大気洗浄、脱臭、浄水、抗菌、防汚などの分野において活発に用いられている¹⁻³。この光励起反応において、生成した正孔が溶液中にある水酸化物イオン(OH⁻)などから電子を奪い非常に反応性が高いヒドロキシルラジカル(OH[•])を生成する。一方、電子は溶液中の酸素分子と反応し、スーパーオキシドイオンや過酸化水素などを生成する。これらの活性酸素種が有機分子を分解する primary species であると考えられている。しかし、現在まで様々な研究が報告されているが、その詳しいメカニズムの解明には現在のところ至っていない。特に、TiO₂上で生成した電子によって生成するスーパーオキシドイオン(O^{2•-})がTiO₂上の表面種として存在するのか、あるいは溶液中への拡散溶存種であるかについて多くの議論がある⁴⁻⁶。また、O^{2•-}は、反応活性が非常に高いため寿命が短い。そのため、通常反応中間体や反応生成物の検出に用いられている回転リング・ディスク電極や楕円電極など、反応極と検出極の電極間ギャップがμm オーダのものでは、検出極に化学種が到達する前に還元されてしまうため、電極での直接検出は非常に困難である。

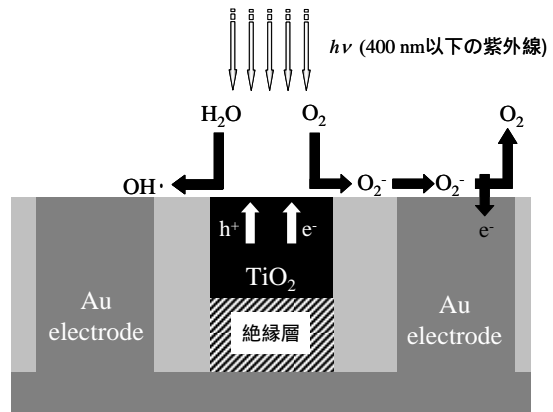


図1 TiO₂-Au モザイクアレイにおけるTiO₂-光励起反応生成種の電気化学検出模式図

2.1 TiO₂-Au モザイク電極アレイの作製

図2にTiO₂-Auモザイクアレイの作製法の模式図を示す^{7,8}。モザイクアレイの作製は、選択的貫通孔化と物質充填の組み合わせからなる。まず、Al表面に、グラファイト格子状に突起が配列したSiCモールドをインプリントし、Al表面にグラファイト格子状の窪みを付け、アルミニウムをグラファイト格子間隔で細孔が規則配列する条件において陽極酸化を行った⁹。細孔は窪みを付けたサイトから形成する誘導孔とモールドで窪みを付けなかった部分から生成する自己修復孔がグラファイト格子間隔で、細密充填で規則的に並んだホールアレイ構造が形成される。ここで、窪みを付けなかった部分から生成する自己

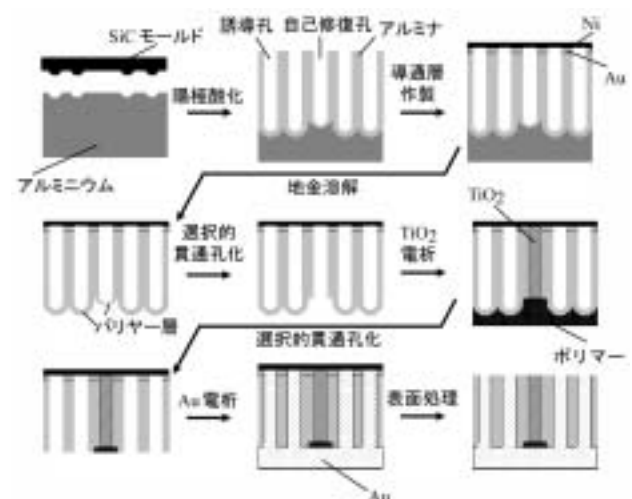


図2 TiO₂-Au モザイクアレイの作製模式図

修復部のバリアー層が、窪み部から成長した誘導部のバリアー層より薄いことを利用することで、選択的に貫通孔化することができる。選択的貫通孔化を行った細孔内に酸化チタン^[10]およびポリマー(ZEP-530, 日本ゼオン(株))を充填することにより、導通を取らない酸化チタンディスクを作製した。さらに残りの細孔を貫通孔化して Au を充填することにより、金ディスク電極アレイを作製した。以上の工程により、Au 電極アレイの導通層とはポリマー層によって絶縁された酸化チタンディスクと Au ディスク電極が nm オーダのギャップでモザイク状に配列したディスクアレイを作製した(図 3)。電気化学測定に用いたモザイクアレイは、200 nm 周期の細孔を有するポーラスアルミナ(1 mm x 1 mm)に TiO₂ と Au をモザイク上に配列され、Au ディスク電極の直径は 100 nm, TiO₂ と Au ディスク間隔は、50nm であった。紫外線照射には、キセノンランプを用い、赤外線カットフィルター、可視吸収紫外透過フィルターを通して、420 nm 以下の波長の紫外線を 15 mWcm⁻²の強度でモザイクアレイ表面に照射した。

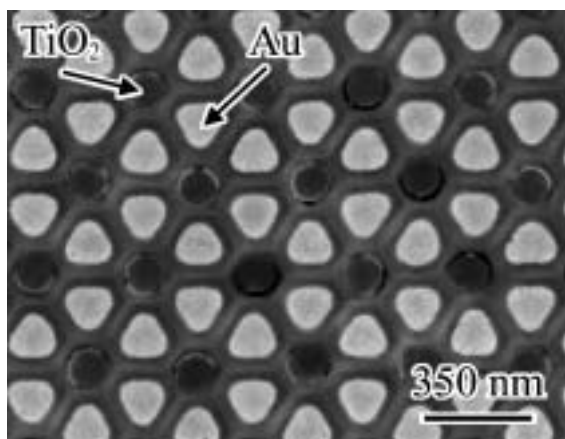


図 3 TiO₂-Au モザイクアレイ表面 SEM 像
Au ディスク電極直径: 100 nm, ディスク間隔: 50 nm

2.2 TiO₂-Au モザイクアレイにおける反応生成種の検出

図 4 にモザイクアレイへ紫外線照射時および紫外線未照射時の Au ディスク電極アレイのボルタモグラムを示す。紫外線照射、および未照射時ともに -0.1 V 付近から酸化電流が観察されるが、紫外線を照射した場合、照射しない場合と比べ、-0.1 V 付近から酸化電流値の大きさが増加するのが観察され始めた。また、この紫外線照射および紫外線を照射しない場合の電流値の違いは、溶液の pH が大きくなるのに従い大きくなった。さらに、このような光照射に伴う電流値の増大は、Au ディスクのみからなる電極アレイに紫外線を照射した場合には観察されなかった。以上の結果から、Au 電極アレイで観察された酸化電流値の増大の違いは、TiO₂ 上での光励起反応によって生成した化学種に起因するものであると考えることができる。図 5 に O²、および過酸化水素 (H₂O₂) の分解酵素であるスーパーオキシドジスムターゼ(SOD)、およびカタラーゼを添加した時のボルタモグラムを示す。SOD を添加した場合(b)、紫外線照射下において、無添加時と比べ酸化電流値の減少

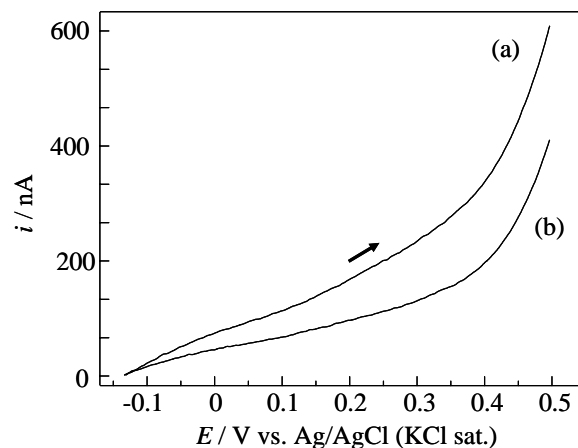


図 4 0.1 M KF(大気飽和)中での TiO₂-Au モザイクアレイにおける光触媒反応による反応生成物の検出電流の観察。(a): 紫外線照射, (b): 紫外線未照射, 電位掃引速度: 10 mVs⁻¹

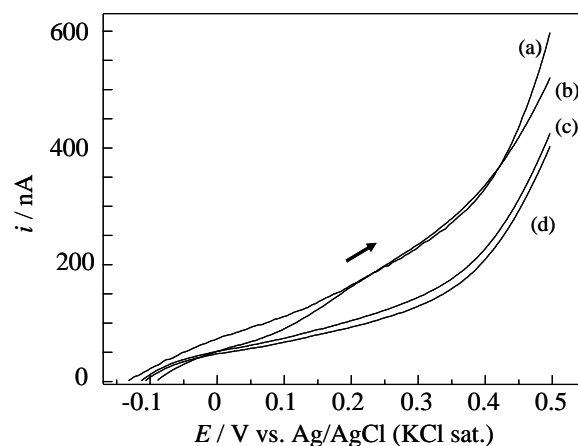


図 5 反応生成物分解酵素添加 0.1 M KF(大気飽和)中での TiO₂-Au モザイクアレイにおける光触媒反応による反応生成物の検出電流の観察。(a, b, c): 紫外線照射, (d): 紫外線未照射, (a, d): 無添加, (b): 0.1 μM SOD 添加, (c): 0.1 μM SOD + 0.1 M カタラーゼ添加, 電位掃引速度: 10 mVs⁻¹

が観察された。さらに、カタラーゼを添加した場合にも酸化電流値の減少が観察され、SOD とカタラーゼをともに加えた場合には、紫外線を照射しない場合の電流値まで減少した。このことは、TiO₂ 上における光励起反応や自発的な不均化反応により生成した化学種を溶液中に添加した酵素によって分解されていることを意味している。これらの結果から、紫外線照射によって生成した種は、O² および H₂O₂ であることがわかり、O² が TiO₂ 表面から溶液中に拡散する種であることを確認した。

3. まとめ

ナノメートルレベルのディスクが規則的に配列した TiO₂-Au モザイクアレイを作製し、TiO₂ の光励起反応によって生成する O² の電気化学検出について検討を行った。紫外線の周期的な照射、遮断の実験、SOD 添加依存性などから、TiO₂ の周りにナノメートルの間隔で検出用の Au 電極を配置することにより、TiO₂ 上で生成した O² の電気化学検出に成功した。本研

究で用いられたモザイクアレイは、今後、様々な短寿命化学種の検出系への応用が期待できる。

【参考文献】

1. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1972).
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
3. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523 (1991).
4. K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochemistry*, **61**, 236 (2001).
5. J. Schwitzgebel, J. G. Ekerdt, H. Gerisher, A. Heller, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5633 (1995).
6. Y. Nosaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama, *J. Phys. Chem.*, **B**, **101**, 5822 (1997).
7. H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, *Adv. Mater.*, **15**, 161 (2003).
8. F. Matsumoto, M. Harada, H. Mochimaru, K. Nishio, H. Masuda, submitted.
9. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
10. L. Kavan, B. O' Regan, A. Kay, M. Gratzel, *J. Electroanal. Chem.*, **346**, 291 (1993).

陽極酸化ポーラスアルミナのセル単離による アルミナナノチューブの作製

柳下 崇

1. はじめに

ナノメートルスケールのチューブ構造材料は、ナノカプセル、触媒、電子材料など様々な分野への応用が期待できることから関心が持たれている¹⁻³。そのため、炭素材料をはじめ、半導体、ポリマー等広範な物質においてナノチューブを作製する試みが活発に検討されている。ナノチューブを用いた様々なデバイスを構築する上で、サイズの均一性が重要となるが、鋳型プロセスのような手法を除けば、形成されるナノチューブのサイズ・形状制御性には限界があった。また、鋳型プロセスによるナノチューブ作製法によれば、サイズの制御されたチューブ構造の形成が可能であるが、作製工程が多段階にわたり煩雑であることから、均一なサイズのナノチューブを効率的に形成可能な手法の確立が望まれている。

陽極酸化ポーラスアルミナは、中心に細孔を有した六角形のアルミナセルの集合体から構成されるため⁴⁻⁶、各セルを単離することで、サイズ及び形状の均一なアルミナナノチューブの形成が可能となると考えられる。我々は、これまでに、Al-Cr合金を用いて作製したポーラスアルミナでは、セル間の密着力が著しく低下していることから、セルの単離が可能であることを報告してきた⁷。この手法によれば、サイズおよび形状の均一なアルミナナノチューブを再現性良く作製することが可能であった。しかしながら、Al-Cr合金を用いたアルミナナノチューブ作製法では、100 nm以下の微細なサイズのナノチューブの単離が困難であるという問題点があった。最近の我々の検討において、高純度Alを高濃度硫酸浴中で陽極酸化することにより形成されたポーラスアルミナでは、セル境界部分が優先的に溶解し、チューブ構造を形成することが見出された⁸。本報告では、高純度Alの陽極酸化により得られたポーラスアルミナを用い、アルミナナノチューブの作製を行った結果を示す。

2. 純度Alの陽極酸化によるアルミナナノチューブの作製

図1に、エッチング後の陽極酸化ポーラスアルミナのSEM像を示す。地金Alを溶解除去した陽極酸化ポーラスアルミナに、皮膜底部よりエッチング処理を施した結果、アルミナセル境界部分が選択的に溶解し、セル間に空隙が形成されていることが観察された。

図2に、単離後のアルミナナノチューブのSEM像を示す。単離したアルミナナノチューブは、フィルター上にトラップしSEM観察を行った。SEM像より、直径70nm、長さ700nmの均一なサイズのアルミナナノチューブがフィルター上にトラップされていることが観察された。この結果より、セル境界部分を溶解したポーラスアルミナでは、各セルを容易に単離できることが確認された。また、陽極酸化ポーラスアルミナのセルサイズは、

陽極酸化電圧に依存して変化することから、形成されるアルミナナノチューブのサイズは、陽極酸化条件を変化させることにより、容易に制御することが可能であった。

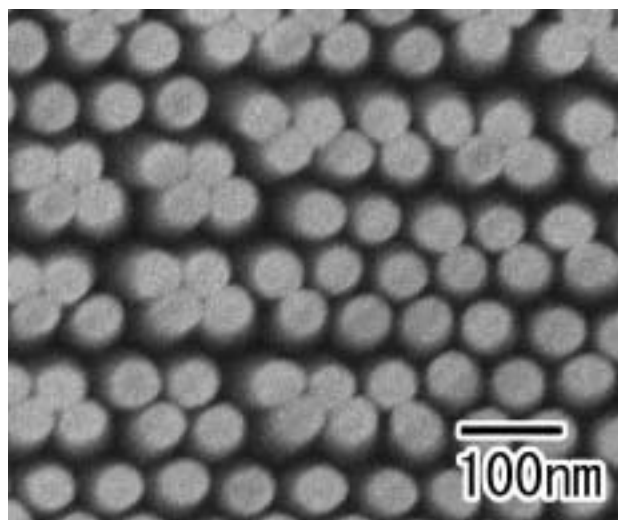


図1 エッチング後の陽極酸化ポーラスアルミナ

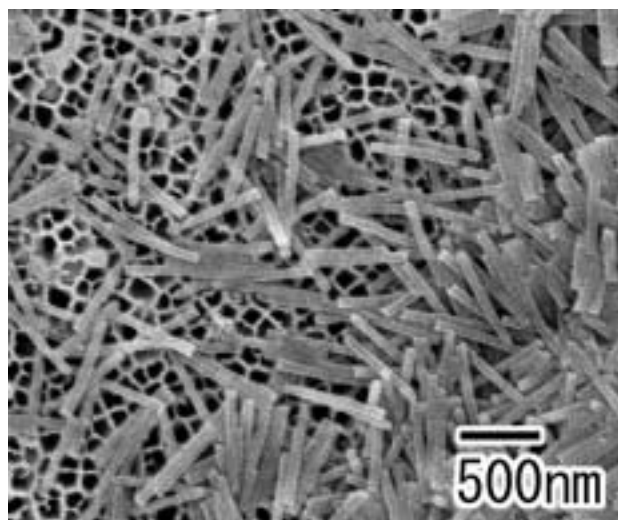


図2 フィルター上にトラップしたアルミナナノチューブ

3. ナノケーブル作製への応用

無機系材料、有機系材料によるナノチューブの作製プロセスは、様々な手法が提案されているが¹⁻³、既存の手法では、細孔内に任意の物質を充填したナノケーブルを作製することは比較的困難であった。また、ナノケーブルが作製可能な手法においても、充填可能な物質が限定される場合が多い。本プロセスは、Alの陽極酸化によりアルミナナノチューブの集合

構造を形成した後、セルの単離を行うことでナノチューブを作製するものである。そのため、単離前のポーラスアルミナ細孔内へ物質を充填し、その後、セルの分離を行うことによって、細孔内に任意の物質を充填したナノケーブルが容易に作製可能であるという特徴を有する。

図3は、本手法により得られたAu充填アルミナナノチューブのSEM像を示したものである。単離後のアルミナナノチューブでは、中心部分が明るく観察されることから、細孔内へAuが充填されていることが確認できる。この結果より、細孔内に物質を充填した後も、各セルは分離することが可能であり、サイズおよび形状の均一なAuナノケーブルの作製が可能であることが確認された。

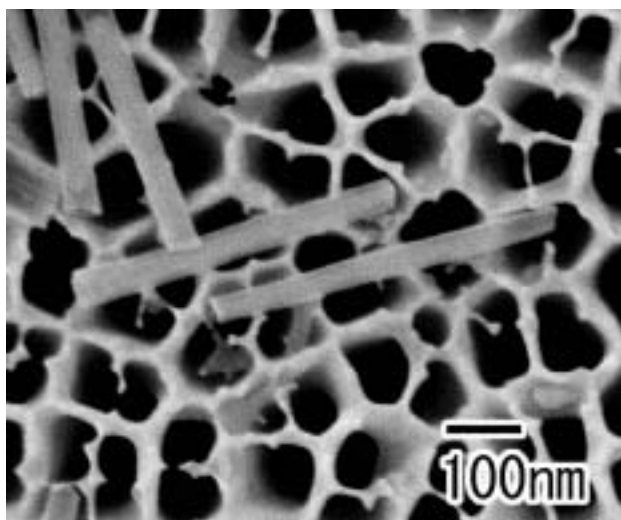


図3 Au 充填アルミナナノチューブ

4. まとめ

高濃度硫酸浴中で形成されたポーラスアルミナでは、セル境界部分を選択的に溶解することが可能であった。セル境界部分の選択的エッチングを施したポーラスアルミナでは、再現性良くセルの単離を行うことが可能であった。また、ポーラスアルミナ細孔内に物質充填を行った後、セルの単離を行うことでサイズおよび形状の均一なナノケーブルを作製することも可能であった。本手法はまた、従来法と比較し、より微細なサイズを有するアルミナナノチューブの作製法として有効であることが確認された。

【参考文献】

1. P. Hoyer, Langmuir, **12**, 1411 (1996).
2. A. Rothschild, S. R. Cohen, R. Tenne, Appl. Phys. Lett., **75**, 4025 (1999).
3. S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura and H. Shirai, Chem. Mater., **12**, 1523 (2000).
4. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robindon, J. Electrochem. Soc., **100**, 411 (1953).
5. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. London A, **317**, 511 (1970).
6. H. Masuda and K. Fukuda, Science, **268**, 146 (1995).
7. 柳下ほか, 電気化学会 2000 年秋季大会 2P25
8. 柳下ほか, 電気化学会大 70 回大会 3D22 (2003).

規則配列メタルホールアレーの作製と光透過特性の媒体屈折率依存性

西尾 和之

1. はじめに

最近、我々は高アスペクト比のメタルホールアレーメンブレンの作製、及びその細孔配列に由来した特徴的な光透過特性について報告した¹。これらのメタルホールアレーは、理想細孔配列を有する陽極酸化ポーラスアルミナをもとにした2段階の鑄型プロセスにより作製される。メタルホールアレーは可視域に対応した導波管の配列として機能し、その細孔サイズに応じて入射光を遮断し、透過のピークを示す。メタルホールアレーを透過する光の波長は、ホールアレーに充填された媒体の屈折率に依存して変化することが期待される。ここでは、ポーラスアルミナをもとにした2段階鑄型プロセスにより作製したメタルホールアレーの光透過特性について、細孔内の媒体の屈折率依存性について検討した結果を報告する。屈折率に依存したメタルホールアレーの透過スペクトルの変化は、分光電気化学の分野において有用であると考えられる。例えば、メタルホールアレーを電極として用いることにより、電気分解により電極表面に生じた屈折率変化を、複雑な光学系の設定をすることなくその場で検出することが期待される。

2. 実験と結果

理想細孔配列を有するメタルホールアレーは、既報の理想細孔配列を有するポーラスアルミナを鑄型とする2段階鑄型プロセス¹に従い作製した。このプロセスでは、ポーラスアルミナのネガタイプの作製に続き、ネガタイプをもとにポジタイプを作製することにより、元のポーラスアルミナと同形状のメタルホールアレーを得ることができる。得られたメタルホールアレーメンブレンの光学特性の測定は、分光光度計(日立 U-3500)を用いて行った。試料を石英板の窓を有するセルに固定し、セルを満たす Na_2SO_4 水溶液の濃度を変えることにより屈折率を変化させた²。 Na_2SO_4 水溶液の屈折率は、アツベ屈折計を用いて決定した。光学測定を行った試料の面積はおよそ直径1mmである。

図1に、本研究で作製したNiホールアレーのSEM像を示す。図1aの表面像により、金属膜が均一なサイズ及び間隔の細孔を有し、それが全面にわたり理想的に配列している様子が観察された。細孔のサイズと間隔はそれぞれ370nm、500nmであった。図1bの破断面の像より、表面に対して垂直に直行した細孔が確認された。この試料の膜の厚さ、つまり細孔の深さは約1.5 μm であった。

図2に、屈折率の異なる溶液中で得られたNiホールアレーの透過スペクトルを示す。波長約900nm以上の領域でみられた小さい上下変動は、検出器のノイズレベルの増大によるものである。図2から、全てのスペクトルが可視域でのバンドパス特性を示し、パスバンドの幅と位置が溶液の屈折率に依存した。大気中で測定された透過スペクトルは、300nmから770nmの

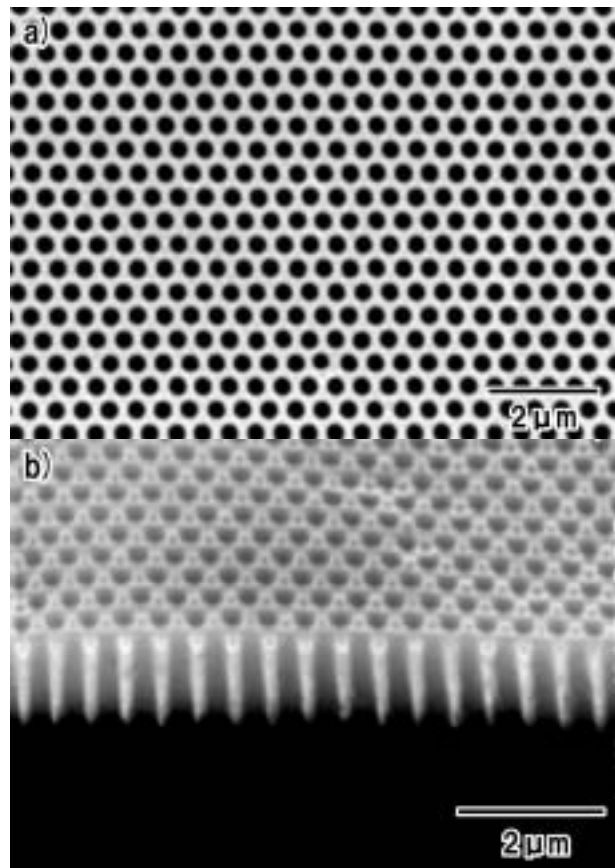


図1. メタルホールアレー(Ni)のSEM像: (a) 表面, (b) 破断面. 膜厚は1.5 μm .

間のパスバンドと550nmでのピークを有した。一方、蒸留水中で得られたパスバンドは長波長側へと広がったが、スペクトルの形状は変化しなかった。このスペクトルでは、ピークの波長が690nmへとシフトした。長波長側へのスペクトルの拡張とピークのシフトは、水溶液の屈折率の増加でも確認された。メタルホールアレーをより広い領域で観察した場合、細孔配列の欠陥が幾つか観察された。しかし、このような欠陥の面積率は1%未満であり、透過特性への影響は無かった。

図3に、図2の結果に基づき、細孔に充填した溶液の屈折率と、透過スペクトルのピーク波長との関係についてまとめた結果を示す。溶液の屈折率は、1.333から1.367の範囲で変化させた。この屈折率の上限は、室温における Na_2SO_4 水溶液の溶解度に起因する。図3から、透過スペクトルのピーク波長が溶液の屈折率の増加に従い、長波長側に直線的にシフトすることがわかった。スペクトルのピークの出現は、ピークの両側での透過率の減衰により説明される。ピークの短波長側での減衰は、入射光が膜面に接するように回折される現象(Wood'

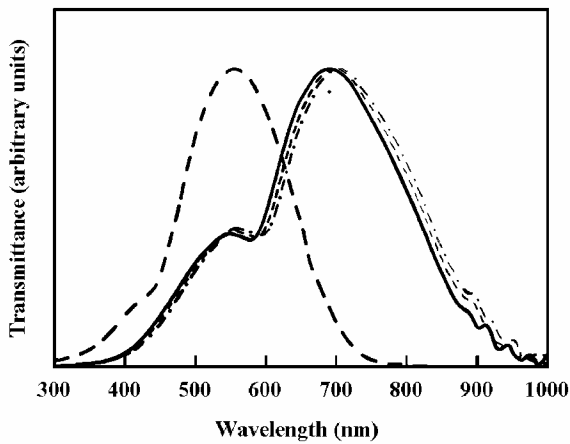


図 2. 異なる媒体中で得られた Ni ホールアレーの透過スペクトル: (---) 大気中, (—) 純水中, (.....) 1 M Na₂SO₄ 中, and (-·-) 2 M Na₂SO₄ 中. 全てのスペクトルは最大透過率で標準化.

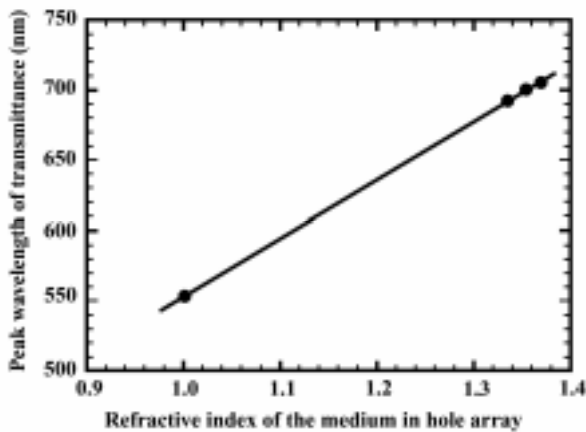


図 3. メタルホールアレーの細孔中の媒体の屈折率と透過スペクトルのピーク波長の関係. 直線は最小二乗法で近似.

s anomaly)によって生じる^{3,4}.

$$\lambda_{\min}(i, j) = a_0 n_d \left[\frac{4(i^2 + ij + j^2)}{3} \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

ここで、 λ_{\min} はWood's anomalyの出現波長、 i と j は整数、 a_0 は細孔の周期、 n_d は周囲の媒体の屈折率である。上記(1)式は、媒体の屈折率に比例して λ_{\min} が変化することを示している。大気中で得られた透過スペクトルの波長433nmでみられる透過率の減少、及び濃度の異なる水溶液中で得られた透過スペクトルでみられる極小(578, 586, and 592 nm)は、(1)式から計算された λ_{\min} の値と良い一致を示した。ピークの長波長側の遮断波長は、メタルホールアレーの導波管特性によるものであり、細孔径と直線的な関係となる。この関係において、細孔径の分布は遮断特性の鋭さ(精度)に影響を及ぼす。光の波長は、光が進入する媒体の屈折率の変化に1次的に依存するため、細孔内の媒体の屈折率を上げることにより、遮断波長も長波長側にシフトする。透過のピークは、これら2つの効果の結果として解釈される。そのため、ピークが現れる波長が媒体の屈折率に依存しているものと考えられる。図3で示され

た定量的な関係は、メタルホールアレーの透過スペクトルの測定により媒体の屈折率を決定できることを示している。

図3の直線の傾き($dn/d\lambda$)は、 2.6×10^{-3} であった。このような光学特性を示すメタルホールアレーは、入射光の屈折に基づく従来の屈折計⁵とは原理の異なる、単純な1つの光路で構成される新しいタイプの屈折計として応用をはかることができる。

3. 考察及び今後の展望

我々は、陽極酸化ポラスアルミナを出発構造とした2段階鋳型プロセスによりメタルホールアレーを作製し、その透過スペクトルのピーク波長が細孔内の媒体の屈折率に対し、高感度でシフトすることを示した。メタルホールアレーは、細孔内での電気化学反応と同時に細孔内の媒体の屈折率変化を検出する可能性を有する。この特性を利用することにより、フローセル電解を含む、幾つかの分光電気化学デバイスへの応用が期待される。

【参考文献】

1. K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, and H. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L83 (2003).
2. M. Ravisankar, A. T. Reghunath, K. Sathianandan, and V. P. N. Nampoori, Applied Optics, **27**, 3887 (1988).
3. R. W. Wood, Phys. Rev., **48**, 928 (1935).
4. T. J. Kim, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, and H. J. Lezec, Opt. Lett., **24**, 256 (1999).
5. F. W. Fifield and D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry, S. Thrones, New York (1995).

業績

【原著論文】

1. T. Yanagishita, Y. Tomabechei, K. Nishio, and H. Masuda
Preparation of Monodisperse SiO₂ Nanoparticles by Membrane Emulsification Using Ideally Ordered Anodic Porous Alumina
Langmuir, **20**, 554-555 (2004).
2. K. Nishio, K. Iwata, and H. Masuda
Fabrication of Nanoporous WO₃ Membranes and Their Electrochromic Properties
Electrochemical and Solid-State Letters, **6**, H21-H23 (2003).
3. F. Matsumoto, K. Nishio, H. Masuda
Ideally Ordered, High-Density Patterning of DNA Using Au Disk Array Fabricated with an Anodic Porous Alumina
Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L640-L643 (2004).
4. T. Yanagishita, M. Sasaki, K. Nishio, and H. Masuda
Carbon Nanotubes with a Triangular Cross-section Fabricated Using Anodic Porous Alumina as the Template
Advanced Materials **16**, 429-432 (2004).
5. H. Masuda, Y. Matsui, M. Yotsuya, F. Matsumoto, and K. Nishio
Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina Using Self-Organized Polystyrene Particle Array
Chemistry Letters, **33**, 584-585 (2004).
6. H. Masuda, H. Hogi, K. Nishio, and F. Matsumoto
Arrangement of Ferritin Molecules on a Gold Disk Array Fabricated on Highly Ordered Anodic Porous Alumina Substrate
Chemistry Letters, **33**, 812-813 (2004).
7. T. Yoshino and H. Masuda
Characterization of Nano-Structured Thin Films of Electrodeposited Ce-Co Mixed Oxides for EC Devices
Solid State Ionics, **165**, 123 (2003).
8. H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, M. Nakao, and H. Masuda
Growth of Anodic Porous Alumina with Square Cells
Electrochimica Acta, **48**, 3171 (2003).
9. Y. Morishita, Y. Kanai, K. Ando, R. Hutton, T. Brage, H. A. Torii, K. Komaki, H. Masuda, K. Ishii, F. B. Rosmej, and Y. Yamazaki
Visible Light Spectroscopy of Ar⁶⁺ Ions in High Rydberg States Produced with a Microcapillary Target
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, **205**, 758 (2003).
10. Y. Iwai, Y. Nakai, Y. Nakai, T. Ikeda, H. Oyama, K. Ando, H. Masuda, K. Nishio, M. Nakao, H. A. Torii, K. Komaki, and Y. Yamazaki
High-resolution Soft X-ray Spectroscopy of Slow Highly Charged Ions Transmitted Through a Microcapillary Target
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B **205**, 762 (2003).
11. Hideki Masuda
Fabrication of Functional Devices Based on Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina
Trans. Meter. Res. Soc. Jpn., **29**, 855-856 (2004).
12. K. Nishio and H. Masuda
Dependence of Optical Properties of Ordered Metal Hole Array on Refractive Index of Surrounding Medium
Electrochemical and Solid-State Letters, in press.
13. F. Matsumoto, M. Harada, N. Koura, K. Nishio, and H. Masuda
Fabrication and Electrochemical Behavior of Nano-Disk Array with Controlled Disk Interval Using Highly Ordered Porous Alumina
Electrochemical and Solid-State Letters, in press.
14. 柳下崇, 佐々木誠, 西尾和之, 益田秀樹
鋳型プロセスにもとづく三角断面 TiO₂ ナノ粒子の作製表面技術, 印刷中
15. F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda
Flow-Through-Type DNA Array Based on Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Substrate
Advanced Materials, accepted.

【総説・解説】

1. 益田秀樹, 西尾和之
テクスチャリング処理にもとづくアノード酸化プロセスの制御と機能デバイス形成への応用
表面技術, 2003年7月号, 442-446
2. 益田秀樹
自己組織化プロセスによる高規則性アルミナナノホールアレイの形成と機能化
応用物理, 2003年10月号, 1280-1285.
3. 益田秀樹
アルミナナノホールアレイ構造形成と機能化
機能材料 2003年10月号, 5-11.
4. 西尾和之, 松本 太, 松井良隆, 益田秀樹
アルミの陽極酸化によるナノホールアレイの形成と機能

化
工業材料, 2004年2月号, 9-11.

- 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹
アルミナナノホールにもとづくナノ微粒子の形成
工業材料, 2004年3月号, 10-11.
- 松本 太, 益田秀樹
アルミナナノホールアレーのバイオテクノロジー応用
工業材料, 2004年4月号, 10-11.
- 益田秀樹, 柳下崇, 西尾和之
陽極酸化ポラスアルミナにおける細孔ナノ形状の制御
と応用
表面科学, 2004年5月号, 10-12.
- Hideki Masuda, Futoshi Matsumoto, Kazuyuki Nishio
Fabrication of Functional Devices Based on Highly
Ordered Anodic Porous Alumina
Electrochemistry, 72(6), 389-394 (2004).

【書籍】

- 松本太, 益田秀樹
バイオチップの最新技術と応用
分担, シーエムシー出版 2004年, 33-41.
- 益田秀樹
日経ナノテク年鑑 2004
分担, 日本経済新聞社 2004年
- 益田秀樹
ナノテクノロジー大事典
分担, 工業調査会 2003年

【口頭発表】

- 益田秀樹, 小野寺賢一, 保木宏美, 西尾和之, 松本太
高規則性陽極酸化ポラスアルミナを基板とする DNA ア
レイ
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- 松本太, 保木宏美, 小野寺賢一, 上原茂, 宮坂力, 西尾和
之, 益田秀樹
金ナノディスクアレーに基づく DNA 規則配列の形成
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- 松本太, 西尾和之, 益田秀樹
陽極酸化ポラスアルミナに基づく微小電極アレーの電
気化学特性

電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京

- 松井良隆, 松本太, 永江充孝, 丹治みゆき, 四谷昌人, 西
尾和之, 益田秀樹
微粒子規則配列を利用した陽極酸化ポラスアルミナの
作製
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- 益田秀樹, 竹中研介, 大脇孝之, 永江充孝, 西尾和之
陽極酸化ポラスアルミナにおける低化成電圧細孔配列
規則化条件の検討
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹
高純度 Al の陽極酸化によるアルミナナノチューブの作製
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- 柳下 崇, 西尾和之, 益田秀樹
アルミナ被覆 Ni ワイヤーによる三次元集合体の構築
電気化学会第70回大会, 2003年4月, 東京
- Hideki Masuda, Hiromi Hogi, Kazuyuki Nishio, Futoshi
Matumoto
Arrangement of Biological Molecules Using Highly
Ordered Nanohole Array of Anodic Porous Alumina
203ed Meeting of the Electrochemical Society, 2003年4
月 フランス
- 安井賢志 大脇孝之 西尾和之 益田秀樹
めっきプロセスによるナノインプリント用モールド作製とポ
ラスアルミナ形成への応用
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
- 益田秀樹 松井良隆 松本太 西尾和之
酸化鉄微粒子規則配列を利用した陽極酸化ポラスアル
ミナの作製
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
- 松本太 持丸治貴 西尾和之 益田秀樹
高規則性陽極酸化ポラスアルミナを用いた三次元型
DNA アレイ
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
- 松本太 持丸治貴 宮坂力 西尾和之 益田秀樹
高規則性陽極酸化ポラスアルミナを用いた DNA 配列
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
- 原田真宏 松本太 西尾和之 小浦延幸 益田秀樹
陽極酸化ポラスアルミナに基づく微小電極アレーの電
気化学特性(2)
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
- 森川卓也 安井賢志 西尾和之 益田秀樹
陽極酸化ポラスアルミナをマトリクスとするパターンド磁

- 気記録メディアの作製
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
15. 竹中研介 西尾和之 益田秀樹
陽極酸化ポーラスアルミナにおける細孔配列規則化条件の検討
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
16. 林里奈 松本太 西尾和之 益田秀樹
陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とする精密濾過膜の作製とその評価
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
17. 柳下崇 西尾和之 益田秀樹
一段階転写プロセスによる微細周期ナノホールアレーの形成
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
18. 益田秀樹
アルミナナノホールアレーに基づく微細規則構造の形成と機能化
2003年電気化学会秋季大会, 2003年9月, 札幌
19. 松本太 西尾和之 益田秀樹
高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを用いたスルーホール型 DNA アレイ
第64回応用物理学会学術講演会, 2003年9月, 福岡
20. 権平貴志 西尾和之 益田秀樹
ポーラスアルミナに基づく同軸ナノケーブルアレーの作製と光学特性
第64回応用物理学会学術講演会, 2003年9月, 福岡
21. 安井賢志 大脇孝之 布川博 西尾和之 益田秀樹
めっきプロセスによるナノインプリント用モールド作製とポーラスアルミナ形成への応用()
第64回応用物理学会学術講演会, 2003年9月, 福岡
22. 益田秀樹 安井賢志 森川卓也 西尾和之
シングルドメイン陽極酸化ポーラスアルミナを用いたパターンド磁気記録メディア
第27回日本応用磁気学会, 2003年9月, 大阪
23. 大道寺孝夫 柳下崇 西尾和之 益田秀樹
高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化による単分散ポリマーナノ微粒子の作製
第56回コロイドおよび界面化学討論会, 2003年9月, 徳島
24. 益田秀樹 松本太 松井良隆
高規則性ナノホールアレーに基づく機能デバイス
神奈川産学公交流研究発表会, 2003年10月, 神奈川
25. K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio, and H. Masuda
Patterned Magnetic Recording Media Using Anodic Porous Alumina with Ideally Ordered Hole Array Architecture.
204th Meeting of the Electrochemical Society, 2003年10月, アメリカ
26. T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda
Fabrication of Accumulated Alumina/Ni Nanocable Structures from Anodic Porous Alumina.
204th Meeting of the Electrochemical Society, 2003年10月, アメリカ
27. K. Nishio, T. Yanagishita, and H. Masuda
Optical Properties of Ideally Ordered Metal Hole-Array Membranes Based on Anodic Porous Alumina.
204th Meeting of the Electrochemical Society, 2003年10月, アメリカ
28. F. Matsumoto, H. Hogi, K. Nishio, and H. Masuda
Fabrication of Bio-Molecular Array with Controlled Size and Interval Using Highly Ordered Anodic Porous Alumina.
204th Meeting of the Electrochemical Society, 2003年10月, アメリカ
29. Fabrication of Functional Devices Based on Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina
H. MASUDA
International Conference on Advanced Materials 2003,
2003年10月, 横浜
30. 竹中研介, 松本太, 西尾和之, 益田秀樹
過塩素酸エタノール系におけるTiアノード酸化によるポーラスTiO₂の形成
第20回ARS樽前コンファレンス, 2003年10月, 北海道
31. 益田秀樹, 松本太, 西尾和之
大型ディスクカッション「驚異的進歩を続ける陽極酸化技術の将来像」
第20回ARS樽前コンファレンス, 2003年10月, 北海道
32. 益田秀樹, 西尾和之, 松本太
高規則性陽極酸化ポーラスアルミナを用いた生体関連分子のナノパターンニング
KSP 新技術フェア 2003, 2003年11月
33. Hideki Masuda
Functional optical devices based on highly ordered anodic porous alumina.
2003 MRS Fall Meeting, 2003年12月, アメリカ
34. 益田秀樹 安井賢志 山田基弘 西尾和之
陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とするポリマー反射防止構造の形成
日本表面科学会, 2003年11月, 東京
35. Hideki Masuda
Fabrication of highly ordered nanohole arrays in anodic

- porous alumina.
Porous Semiconductors-Science and Technology, 2004 年 3 月, スペイン
36. 松本太, 持丸治貴, 松井良隆, 西尾和之, 益田秀樹
理想配列アルミナナノホールアレイを用いた三次元型 DNA アレイの作製および特性評価
日本化学会, 2004 年 3 月, 兵庫
37. 大道寺孝夫, 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹
アルミナナノホールアレイを用いた膜乳化による単分散ナノ粒子の作製
日本化学会, 2004 年 3 月, 兵庫
38. 松本太, 持丸治貴, 西尾和之, 益田秀樹
モザイクアレイを用いた DNA のナノパターンニング
応用物理学会, 2004 年 3 月, 東京
39. 森川卓哉, 高橋一吉, 安井賢志, 西尾和之, 益田秀樹
アルミナナノホールアレイへの蒸着プロセスによる金属充填とパターンドメディアへの応用
応用物理学会, 2004 年 3 月, 東京
40. 吉川健, 柳下崇, 安井賢志, 西尾和之, 益田秀樹
Al 合金による高規則性ポラスアルミナの作製とパターンドメディアへの応用
応用物理学会, 2004 年 3 月, 東京
41. 安井賢志, 大脇孝之, 森川卓哉, 西尾和之, 益田秀樹
インプリントプロセスにもとづくシングルドメインアルミナナノホールアレイの作製
応用物理学会, 2004 年 3 月, 東京
42. 柳下崇, 安井賢志, 吉川健, 西尾和之, 益田秀樹
合金 Al の陽酸化にもとづく規則ナノホールアレイの形成
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
43. 竹中研介, 西尾和之, 益田秀樹
Ti の陽極酸化にもとづくケラー・ハンター構造を有するポラス TiO₂ の作製と厚膜化
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
44. 安井賢志, 高橋一吉, 森川卓哉, 西尾和之, 益田秀樹
蒸着法による磁性体充填を用いたポラスアルミナパターンドメディアの作製
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
45. 益田秀樹, 竹中研介, 尾崎剛史, 西尾和之
アルミナナノホールアレイにもとづく長距離規則化条件の検討
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
46. 柳下崇, 西尾和之, 益田秀樹
高濃度硫酸浴中で形成された陽極酸化ポラスアルミナのエッチング特性
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
47. 神山桃花, 丹治みゆき, 松本太, 西尾和之, 益田秀樹
シングルドメインアルミナナノホールアレイに基づく生体関連分子の規則配列
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
48. 松井良隆, 松本太, 西尾和之, 益田秀樹
ナノ粒子規則配列をテンプレートとするアルミナナノホールアレイの形成
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
49. 松本太, 持丸治貴, 西尾和之, 益田秀樹
ポラスアルミナに基づくモザイク構造の形成と DNA アレイへの応用
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
50. 原田真宏, 松本太, 小浦延幸, 西尾和之, 益田秀樹
モザイク電極に基づく TiO₂ 光触媒反応の検討
電気化学会第 71 回大会, 2004 年 3 月, 東京
51. Futoshi Matsumoto, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda
Flow-through Type DNA Array Using Ideally Ordered Anodic Porous Alumina.
205th Meeting of the Electrochemical Society, 2004 年 5 月, アメリカ
52. Masahiro Harada, Futoshi Matsumoto, Kazuyuki Nishio, Nobuyuki Koura, Hideki Masuda
Fabrication and Electrochemical Behavior of Nanodisk Array with Controlled Disc Interval Using Ideally Ordered Porous Alumina
205th Meeting of the Electrochemical Society, 2004 年 5 月, アメリカ
53. 益田秀樹
自然に学ぶナノ材料 - 陽極酸化ポラスアルミナを用いる機能ナノデバイス
神奈川表面技術研究会, 2004 年 6 月, 横浜
54. 益田秀樹
Al 陽極酸化皮膜の高規則化と機能的応用
軽金属学会第 74 回シンポジウム, 2004 年 7 月, 東京

【特許】

- (1)国内特許出願 9 件
(2)国外特許出願 件