

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17444

研究課題名(和文)自己組織化材料にもとづいた高効率ナノ集光デバイスの開発

研究課題名(英文)Fabrication of nano-focusing device using self-organizing material

研究代表者

近藤 敏彰 (Kondo, Toshiaki)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：20513716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高アスペクト比を有する金属ナノ構造体は、プラズモニック導波路への応用が提案されており、その作製手法は関心を持たれている。高効率なプラズモニック導波路の一つに同軸ナノケーブルが挙げられる。しかし、同軸構造の作製手法は、加工の困難さから、未だ確立していない。本申請課題では、自己組織化プロセスにもとづく同軸ナノケーブルの形成と高密度光記録システムへの応用を目的に検討を実施した。検討の結果、自己組織化材料のひとつである陽極酸化ポーラスアルミナを同軸構造形成の出発構造として用いることで、高アスペクト比同軸ナノケーブルの形成が可能であった。同軸ナノケーブルはナノ集光デバイスとして機能することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Metal nanostructures with high aspect ratio are expected to be applied to plasmonic waveguide. And, fabrication process of the plasmonic waveguides has attracted attention due to wide applicability of its optical property. As one of efficient plasmonic waveguides, a coaxial nanocable has been proposed. However, due to difficulties on fabrication of a coaxial nanostructure, a fabrication process of a coaxial nanocable has not been established. In the present research, we studied a fabrication of a coaxial nanocable using a self-organizing process, and an application of a coaxial nanocable to the high-density optical recording system. In the result, a coaxial nanocable has been fabricated using an anodic porous alumina that is one of self-organizing materials as a starting material. And, from a result of a primitive demonstration to apply a coaxial nanocable to the optical recording system, it was confirmed that a coaxial nanocable could be used for a nano-focusing element.

研究分野：応用光学

キーワード：陽極酸化ポーラスアルミナ 表面プラズモン ナノフォトニクス 同軸ナノケーブル

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造体に光を照射すると、表面プラズモン共鳴のため構造体の表面近傍において増強された光電場が形成されることが知られている。このような表面プラズモン共鳴に基礎を置く様々な光機能デバイスが提案されており、その一つにプラズモニック導波路が挙げられる。プラズモニック導波路は、高アスペクト比を有する金属ナノ構造体で構成されており、表面プラズモンの伝搬現象（伝搬型表面プラズモン）にもとづいた光導波路として機能する。伝搬型表面プラズモンは導波路の表面近傍に局在して伝搬するため、導波路の大きさをナノサイズ化することで、光波長よりも十分に小さい空間に光を導くことが可能となる。

プラズモニック導波路には、図1に示すような、金属ナノワイヤーや金属ナノホールが提案されており、その形成には、ナノポーラス材をテンプレートとした手法が有効だと考えられている。申請者らはこれまでに、ナノポーラス材である陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた金属ナノ構造体の形成とプラズモニックデバイスへの応用に関して検討を行ってきた【例えば、J. Phys. Chem. C, vol. 117, 2531 (2013)】。陽極酸化ポーラスアルミナは、Alを酸性電解浴中にて陽極酸化することで形成される、均一形状で高ア



図1 プラズモニック導波路の模式図
(a)ナノワイヤー、(b)ナノホール



図2 自己組織的に長距離規則構造を形成した陽極酸化ポーラスアルミナ (周期 100nm)

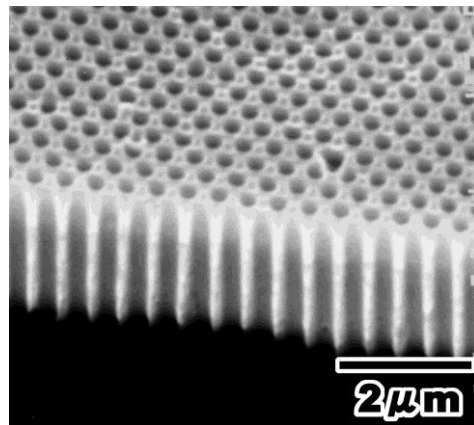


図3 金属ナノホールアレー

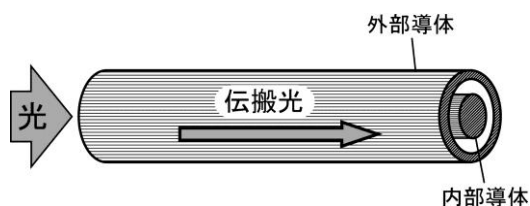


図4 同軸ナノケーブル

スペクトル比のナノ細孔が規則配列したポーラス構造体であり、その特徴的な幾何学構造からナノデバイス形成の出発構造として広く用いられている(図2)。図3には、これまでの検討で作製された金属ナノホールアレーのSEM観察像を示す。陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレート材としたドライプロセスやウエットプロセスの適用により、幾何学形状が精密に制御された金属ナノ構造体を容易に形成することが可能となる。しかし、ナノワイヤーやナノホールからなるプラズモニック導波路は、いずれも、伝搬可能な光量が小さい、伝搬光の波長帯域が狭いなどの問題点がある。一方、申請者らは、マイクロ波導波路の一つである同軸ケーブルが、高出力、広周波数帯域の電磁波を伝搬可能なことに着目した。図4に示すようなナノスケールの同軸ケーブルは、高出力、広波長帯域で動作する、プラズモニック導波路として機能することが期待できる。

2. 研究の目的

本申請課題では、自己組織化材料の一つである陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた高アスペクト比を有する同軸型プラズモニック導波路の形成と、記録密度が1Tbit/in² (ビット配列間隔: 25nm) を超える高密度記録デバイスへの応用を目的として詳細な検討を実施した。

申請者らは、同軸構造の形成手法に関する予備的な検討を行い、陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造とすることで、外部導体と内部導体からなる同軸構造の形成が可能であることを確認している。本申請課題では、こ

の同軸構造の形成技術を発展させ、高アスペクト比を有する同軸ナノケーブルの形成に関して検討を行った。また、これまでの検討において、同軸ナノケーブルの開口径は、出発構造である陽極酸化ポーラスアルミナの細孔直径と等しいことを確認している。本申請課題では、ポーラスアルミナの細孔直径の微細化による、同軸ナノケーブルの開口径のナノメートルスケール化に関して検討を行った。微細開口を有する高アスペクト比同軸型プラズモニック導波路によれば、効率的なナノ集光デバイスの構築が可能になるものと期待できる。

3. 研究の方法

本申請課題では、ナノ空間への効率的な集光を可能にする同軸ナノケーブルの形成、および、高密度記録システムへの応用を目的として、以下の具体的な項目に関して詳細な検討を実施した。

(1) 高アスペクト比構造を有する同軸ナノケーブルアレーの形成手法に関して検討を行った。作製した試料の幾何学形状は、SEMを用いて観察した。

(2) 同軸ナノケーブルの幾何学形状（ナノ細孔の直径、配列の間隔、細孔形状など）制御にもとづく、集光特性の改善に関して検討した。光伝搬特性は、同軸ナノケーブルアレーの透過スペクトル、もしくは、反射スペクトルを測定することで評価し、時間領域差分(FDTD)法を用いたシミュレーションにより解析を行った。

(3) 同軸ナノケーブルのナノ集光デバイスへの応用に関して検討を行った。

4. 研究成果

同軸構造の形成は、外部導体、誘電体層、内部導体を順に形成することで行った。外部導体（金属ナノホールアレー）の形成は、陽極酸化ポーラスアルミナの反転構造であるナノピラーアレーを形成し、電析によりナノピラー間の空隙に金属を充填することで行った。誘電体層（誘電体薄膜）の形成は、表面ゾルゲル法、および、アトミックレイヤーデポジション(ALD)法により、外部導体の細孔の壁面に Al_2O_3 層、もしくは、 SiO_2 層を形成することで行った。内部導体（金属ナノワイヤー）の形成は、細孔の空隙に金属を電析することで行った。本申請課題では、高アスペクト比ナノホール構造を有する外部導体の形成に関して検討を行い、高アスペクト比な同軸ナノケーブルの形成に関して検討を行った。出発構造である陽極酸化ポーラスアルミナのナノ細孔を高アスペクト比化することで、高アスペクト比ナノホール構造を形成した。ポーラスアルミナのナノ細孔のアスペクト比は、陽極酸化時間を調節して制御した。高アスペクト比な同軸構造を形成するにあたり、同軸構造を構成する誘電体層、内部導体の形成条件の最適化に関して詳細な検討

を実施した。検討の結果、高アスペクト比同軸ナノケーブルの形成が確認された。同軸ナノケーブルアレーの透過スペクトル測定の結果、予備検討の結果と同様、高アスペクト比構造を有する同軸ナノケーブルアレーにおいても、幅広い波長帯域の光の伝搬が確認された。

同軸ナノケーブルの光伝搬特性の改善に関して検討を行った。予備的な検討で作製したAu同軸ナノケーブルは、同軸構造を構成するAuの強い光吸収のため、可視光の伝搬効率が低く、ナノ集光デバイスへ応用する上で伝搬効率の改善が大きな課題となっていた。本課題では、Auと比較して低損失なAgからなる同軸構造の形成を目的に、Agの電析法に関して詳細な検討を実施した。印加電圧、浴温、攪拌条件などに関して詳細な検討を加えた結果、内部導体と外部導体がAgからなる同軸ナノケーブルの形成が確認された。また、Ag同軸ナノケーブルアレーの透過スペクトル測定の結果、可視光の伝搬効率の改善が確認された。これは、FDTDシミュレーション結果と定性的に一致していた。

同軸ナノケーブルからなる集光デバイスのスポットサイズは、同軸ナノケーブルの開口径と一致する。本課題では、ナノ集光デバイスのスポットサイズの微小化を目的に、図5に示すような、同軸ナノケーブルの開口径の微細化に関して検討を行った。検討の結果、出発材料である陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径を微細化し、同軸構造の形成条件を最適化することで、開口径が微細化された同軸ナノケーブルの形成が確認された。また、得られた同軸ナノケーブルアレーは、幅広い可視光波長帯域での光伝搬が可能であった。一方、同軸ナノケーブルの開口径を微細化すると、光伝搬効率が低下する様子が観察された。これは、同軸ナノケーブルの開口率の減少にともない同軸ナノケーブルに取り込まれる光量が減少したためと考えられる。そこで、図6に示すようなテーパ構造の適用によれば、同軸ナノケーブルの光入射する側の開口径を縮小することなく、集束側の開口径のナノサイズ化が可能のため、同軸構造への光取り込み効率の改善がなされ、効率的な集光が可能になるものと期待できる。そこで本課題では、テーパ構造の適用による微細開口同軸ナノケーブルの集光特性の改善に関して検討を行った。予備検討の結果、テ

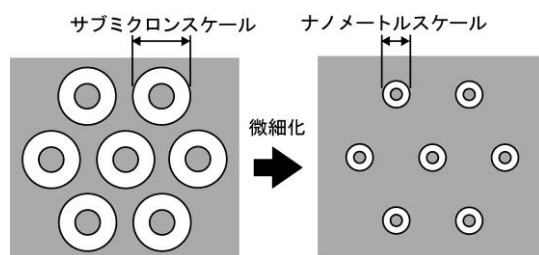


図5 同軸構造の微細化

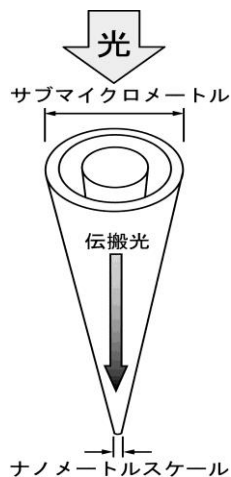


図6 テーパー構造を有する同軸ナノケーブル

ーパー構造を有するポーラスアルミナは、陽極酸化処理とウェットエッチング処理を適切な条件で交互に繰り返し行うことで形成可能であること、また、このポーラスアルミナを用いることでテーパー構造を有する Au ナノホールアレイが形成可能であることを確認している。本検討では、誘電体層、および、内部導体の形成条件に関して詳細な検討を行った。検討の結果、テーパー構造を有する同軸ナノケーブルの形成が確認された。テーパー型同軸ナノケーブルは、これまでの直行型の場合と同様、幅広い波長帯域での光伝搬が可能であった。また、テーパー構造の適用による光伝搬効率の改善が確認された。

同軸ナノケーブルをナノ集光デバイスとした光記録システム構築に関する初期的検討を実施した。同軸ナノケーブルにレーザー光を入射し、その伝搬光を用いて光重合反応を行った(図7)。検討の結果、同軸ナノケーブルの開口付近において、光重合反応による生成物の形成が確認された。生成物の大きさは入射光波長よりも十分に小さく、加工分

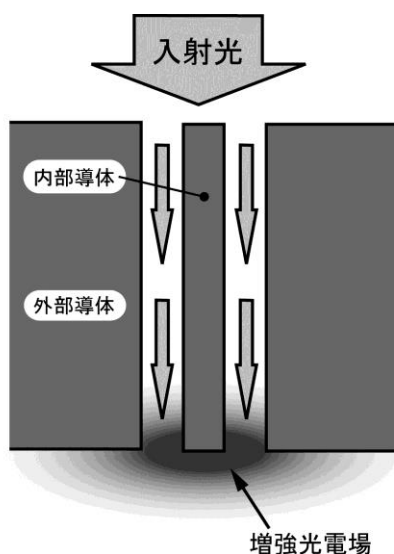


図7 同軸ナノケーブルにもとづいた光化学反応

解能は回折限界を十分に超えるものであった。また、同軸ナノケーブルの開口径の微細化により、加工分解能の更なる向上が確認され、本同軸ナノケーブルのナノ集光素子としての有用性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Toshiaki Kondo, Naoya Kitagishi, Tatsuro Fukushima, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda, Materials Express, "Fabrication of Al Nanowires by Mechanical Deformation of Porous Alumina Molds", 6, 363-366 (2016). 査読有り
DOI:10.1166/mex.2016.1316
- ② Toshiaki Kondo, Naoya Kitagishi, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda, "Surface-enhanced Raman scattering on gold nanowire array formed by mechanical deformation using anodic porous alumina", Applied Physics Express, 8, 62002 (2015). 査読有り
DOI:10.7567/APEX.8.062002

[学会発表] (計8件)

- ① 黒沢みずき, 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹, 「陽極酸化ポーラスアルミナにもとづくテーパー型同軸ナノケーブルアレイの形成と光伝搬特性」, 電気化学第84回大会, 2017年3月26日. 首都大学東京(東京都八王子市).
- ② 近藤敏彰, 黒沢みずき, 柳下崇, 益田秀樹, 「高アスペクト比テーパー型金属ホールアレイの形成と光学特性評価」, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日. パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).
- ③ Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda, "Formation of metal nanowire array by mechanical deformation using anodic porous alumina molds and its application to plasmonic devices", 2016 MRS Fall Meeting, December 1st, 2016. Boston (USA)
- ④ 山岸翔一, 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹, 「陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた低損失同軸ナノケーブルアレイの形成と光伝搬特性評価」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日. 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
- ⑤ 近藤敏彰, 佐野知美, 柳下崇, 益田秀樹, 「陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとした電析法によるAlナノワイヤーアレイの形成と局在表面プラズモン特性」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日. 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

- ⑥ 山岸翔一, 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹,
「陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいた
微細同軸ナノケーブルアレーの形成と
光学特性」, 第 63 回応用物理学会春季学術
講演会, 2016 年 3 月 20 日. 東京工業大学
(東京都目黒区)
- ⑦ Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita,
Hideki Masuda, “Three-dimensional
waveguide obtained using anodic porous
alumina”, 2015 MRS Fall Meeting,
December 1st, 2015. Boston (USA)
- ⑧ 山岸翔一, 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹,
「陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく
四角開口の同軸ナノケーブルアレーの作
製と光学特性」, 第 76 回応用物理学会秋季
学術講演会, 2015 年 9 月 16 日. 名古屋国
際会議場 (愛知県名古屋市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電磁波調製用分散体、電磁波調製用分
散体の製造方法及び電磁波調製素子
発明者: 森俊介, 益田秀樹, 近藤敏彰, 森下
芳伊, 木村綾花, 神谷幸男
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 2016-185841
出願年月日: 2016 年 9 月 23 日
国内外の別: 国内

[その他]

<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/masuda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 敏彰 (Kondo Toshiaki)
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号: 20513716