

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：33934

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04866

研究課題名(和文) ナノ集光デバイスの形成と極微光化学反応場の構築

研究課題名(英文) Fabrication of nanofocusing element and application to photochemical reaction field

研究代表者

近藤 敏彰 (Kondo, Toshiaki)

愛知工科大学・工学部・准教授(移行)

研究者番号：20513716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Alを陽極酸化することで得られる陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造として、開口径がシングルナノメートルスケールの同軸ナノケーブルアレイの形成に成功した。得られた同軸ナノケーブルは、可視光の効率的な伝搬が可能であった。さらに本同軸ナノケーブルによれば、ナノメートルスケールの極微小な領域に光化学反応を誘起することが可能であった。本同軸ナノケーブルは、光化学反応場だけでなく、ナノリソグラフィーや超高密度光記録などへの応用展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シングルナノメートルスケールの開口径を有する同軸ナノケーブルを作製し、光伝搬特性を実験的に評価した例はこれまでに報告がない。さらに本課題では、得られた同軸ナノケーブルを用いてナノメートルスケールの極微小な領域に光化学反応を誘起することにも初めて成功しており、本研究成果の学術的意義は高いものと考えられる。本同軸ナノケーブルは、応用性の広範さから、光学、生命科学、物性科学などナノ空間への光学的アプローチを必要とする様々な分野の基礎・応用研究に大きな波及効果をもたらすものと期待される。

研究成果の概要(英文)：By using an anodic porous alumina as a starting material, fabrication of a coaxial nanocable array having single-nanometer-scale aperture was succeeded. The coaxial nanocable could efficiently propagate visible light. In addition to this, the coaxial nanocable could be applied to a nanometer-scale photochemical reaction field. The obtained coaxial nanocable is expected to be applied to not only the photochemical reaction fields but also nanolithography and ultra-high-density optical recording.

研究分野：材料化学，電気化学，応用光学，プラズモニクス

キーワード：同軸ナノケーブル 光化学反応場 プラズモニクス アノード酸化 ポーラスアルミナ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

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により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。これまでに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いるが、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、それら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。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、動作波長帯域が狭いなどの問題点がある。一方、申請者は、マイクロ波導波路の一つである同軸ケーブルが、広周波数帯域の電磁波を高出力で伝搬可能なことに着目した。そしてこれまでに、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にもとづいた同軸ナノケーブルの形成に関して検討を行ってきた[近藤他, 第77回応用物理秋季学術講演会, 15p-B12 (2016)]。陽極酸化ポーラスアルミナは、高アスペクト比ナノ細孔が規則配列したメソポーラス素材であり、その特異的な幾何学形状からナノデバイス形成の出発材料として広く用いられている。陽極酸化ポーラスアルミナを構造体形成の出発材料として用いることで、他の手法では形成不可能な、高アスペクト比構造を有する同軸ナノケーブルアレイの形成が可能となる。同軸ナノケーブルアレイの光伝搬特性を評価したところ、可視光の全波長帯域において効率的に光伝搬する様子が観察されている。同軸ナノケーブルアレイの光化学反応場への応用に関し初期的な検討を行ったところ、同軸ナノケーブルの集束光を用いてフォトポリマーの光重合が可能であった。重合したフォトポリマーの幾何学形状の観察結果より、集光サイズは光波長の5分の1であった。同軸ナノケーブルによれば、光の回折限界を超えた集光が可能なが明らかとなったが、集光サイズのナノメートルサイズ化には、同軸ナノケーブルの開口径の更なる微細化が必要である。

2. 研究の目的

本申請課題は、シングルナノメートルスケールの開口径を有する同軸ナノケーブルの形成と極微光化学反応場への応用を目的とした。開口径がシングルナノメートルスケールの同軸ナノケーブルは、高効率なナノ集光素子として機能するものと期待できる。同軸ナノケーブルを光学プローブへ応用する場合、アレイ状ではなく単独であることが望ましい場合がある。これまでの検討では、細孔が密に規則配列したポーラスアルミナを同軸構造形成の出発材料としているため、得られる同軸ナノケーブルもポーラスアルミナの幾何学形状を反映し密に規則配列していた。本課題では、同軸ナノケーブルの開口径の微細化に加え、単独同軸ナノケーブルの形成に関して新たに検討を行う。そして、得られた同軸ナノケーブルをナノ集光素子とした極微光化学反応場の構築を試みる。

3. 研究の方法

同軸ナノケーブルの開口径のシングルナノサイズ化、および、極微光化学反応場の構築を目的に、以下の項目に関して検討を実施した。

①同軸ナノケーブルの開口径のシングルナノサイズ化

出発構造であるポーラスアルミナの開口径を微細化することで、極微細な開口径を有する同軸ナノケーブルの形成を試みた。同軸ナノケーブルは、内部導体、外部導体、誘電体層から構成される。内部導体と外部導体は電析法で、誘電体層は原子層堆積法により形成した。同軸構造の形成条件(内部導体、外部導体、および、誘電体層の形成条件など)の最適化に関し詳細に検討を行った。得られた試料の幾何学形状は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。同軸ナノケーブルの光伝搬特性は、透過スペクトルを測定することで評価した。

②単独同軸ナノケーブルの形成

本課題では、単独同軸ナノケーブルの形成を目的に、単一の貫通孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナの形成条件の最適化について詳細に検討を行った。単一開口を有するポリマーマスクをポーラスアルミナ上に配置し、マスク開口部に位置するアルミナを選択的に溶解除去することで、単一の貫通孔を有するポーラスアルミナの形成を行った。

③同軸ナノケーブルの極微光化学反応場への適用

本課題では、同軸ナノケーブルをナノ集光素子とした極微光化学反応場の構築を目指し、その初期検討として、同軸ナノケーブルの伝搬光を用いた光化学反応に関し検討を行った。光化学反応により得られた生成物の幾何学形状を観察することで、同軸ナノケーブルのナノ集光素子としての性能を評価した。試料の幾何学形状の観察には、SEMを用いた。

4. 研究成果

①同軸ナノケーブルの開口径のシングルナノサイズ化

適切な条件にて Al に陽極酸化を施すことで、開口径がシングルナノメートルスケールの細孔が自己組織的に規則配列したポーラスアルミナを得た。本ポーラスアルミナのネガティブレプリカをテンプレートとした電析法により、シングルナノメートルスケールの開口を有する金属ナノホールアレイを得た。金属ナノホールアレイの細孔壁に誘電体層を形成し、細孔中の空隙に金属を電析することで同軸ナノケーブルアレイを得た。同軸ナノケーブルの開口径、配列間隔、長さは、出発構造であるポーラスアルミナの幾何学形状を反映していた。同軸ナノケーブルの透過スペクトルを測定した結果、可視光の幅広い波長帯域において光透過する様子が観察された。一方、ナノホールアレイの場合には、光透過する様子は観察されなかった。このことから同軸ナノケーブルは、開口径をシングルナノメートルスケールまで微細化した場合においても、可視光を効率的に伝搬可能なことが明らかになった。

②単独同軸ナノケーブルの形成

Al に陽極酸化を施すことで、ポーラスアルミナを形成した。マイクロコンタクトプリンティング法により、サブミクロン直径の開口が数百 μm 間隔で規則配列したポリマーマスクをポーラスアルミナ表面に形成した。その後、試料を酸性溶液中に浸漬することで、マスク開口部に対応したポーラスアルミナを選択的に溶解除去した。最後に、Al 地金を選択的に溶解除去し、貫通孔が数百 μm 間隔で規則配列したポーラスアルミナメンブレンを得た。このようなポーラスアルミナを出発構造とすることで、今後、単独同軸ナノケーブルが形成可能になると期待される。

③同軸ナノケーブルの極微光化学反応場への適用

シングルナノメートル開口の同軸ナノケーブルの光化学反応場への適用について検討を実施した。同軸ナノケーブルの開口付近にフォトポリマーを配置し、もう一方の開口よりレーザー光 (波長: 532nm) を導入した。その後、出射口付近を SEM 観察したところ、生成物の形成が確認された。このことから、同軸ナノケーブルの伝搬光によりフォトポリマーに架橋反応が誘起されたものと考えられる。生成物のサイズは同軸ナノケーブルの開口径と同程度であった。以上より、本課題で形成した同軸ナノケーブルをナノ集光素子とすることで、極微光化学反応場の構築が可能であった。

有機太陽電池をはじめ様々な有機デバイスの性能向上を図る上で、デバイスを構成する物質の分子間でのエネルギー移動の効率化は重要である。エネルギー移動の効率化には、単一分子スケールでのエネルギー移動プロセスの制御が重要となるが、分子間でのエネルギー移動を観察する手法は未だ確立していない。本課題で作製した同軸ナノケーブルは、開口径がシングルナノメートルスケールと、有機分子のサイズと同程度であることから、分子間でのエネルギー移動プロセスを解析するためのナノ集光素子への適用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kondo Toshiaki, Tamura Touko, Yanagishita Takashi, Masuda Hideki	4. 巻 39
2. 論文標題 Formation of ideally ordered porous anodic zirconia by anodization of vacuum deposited Zr on molds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology B	6. 最初と最後の頁 020601 ~ 020601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0000864	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagishita Takashi, Hayakawa Tomohiro, Kondo Toshiaki, Masuda Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 Preparation of Ni micropillar arrays with high aspect ratios using anodic porous alumina template and their application to molds for imprinting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2096 ~ 2102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA09729B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 一之瀬玲皇, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 ポーラスアルミナにもとづいた極微同軸ナノケーブルアレイの形成と光学特性評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤敏彰, 一之瀬玲皇, 黒沢みずき, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 ポーラスアルミナにもとづいた極微同軸ナノケーブルの形成と光化学反応場への応用
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一ノ瀬玲皇, 黒沢みずき, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田 秀樹
2. 発表標題 ポーラスアルミナにもとづいた低損失な同軸ナノケーブルの形成と光学特性
3. 学会等名 電気化学会第86回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒沢みずき, 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹
2. 発表標題 ポーラスアルミナにもとづく微細開口同軸ナノケーブルの形成と光化学反応場への応用
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 7
3. 書名 CSJカントレビュー プラズモンと光圧が導くナノ物質化学, 第7章「大面積規則ナノ構造体の形成とプラズモニクスデバイスへの応用」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関