

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049013

研究課題名（和文）規則ポーラス構造によるナノ・マイクロ空間の形成と光電場制御

研究課題名（英文）Fabrication of Nano&Microspaces for Control of Electric Field of Incident Light Using Ordered Porous Structures

研究代表者

益田 秀樹 (MASUDA HIDEKI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：90190363

研究代表者の専門分野：電気化学，材料化学

科研費の分科・細目：特定領域研究

キーワード：局在表面プラズモン，ナノホールアレー，ナノドットアレー

1. 研究計画の概要

陽極酸化ポーラスアルミナの高規則構造にもとづくナノ・マイクロ構造の形成と光デバイス応用に関し，以下のとおり検討を加える。

(1) 自己組織化構造に基礎を置く光電場制御空間の形成

ポーラスアルミナの周期構造にもとづく光伝播制御に関し検討を行なう。フォトニックバンドギャップに由来する光の低群速度を利用した光一分子強結合場の創製を試みる。また，ポーラスアルミナの細孔底部をエッチングにより除去し蒸着用マスクとすることで，Ag，Au等の金属ナノドットアレーの形成を行ない，プラズモンデバイスの作製を行なう。幾何学形状が制御された金属ナノドットアレーに対しプラズモン特性の評価，ラマン散乱強度の増大等，分子と光電場の相互作用について検討を加える。

(2) 光電磁場増強と光閉じ込めの組み合わせにもとづく高次光電場増強空間の構築

金属ナノドットアレーによる電場増強効果とフォトニック結晶にもとづく光閉じ込め効果を組み合わせた高次光電場制御空間の作製を行なう。陽極酸化ポーラスアルミナ細孔内に金属ナノドットを担持した系，あるいは，ポーラスアルミナマスクによるエッチングにより形成したホールアレーと金属ナノドットアレーとの組み合わせ構造を作製し，プラズモンにもとづく電場増強効果のフォトニック結晶にもとづく増大を試みる。

(3) 光電磁場制御にもとづく機能デバイスの作製

フォトニック結晶，あるいは，局在プラズモン特性にもとづいた局所誘電率検出系の構築を行なう。

2. 研究の進捗状況

(1) ポーラスアルミナにもとづく金属ナノドットアレーの形成と光電場増強場への応用

ポーラスアルミナを真空蒸着用マスクとし，周期およびサイズの制御された金属ナノドットアレーを形成した。微細構造では，周期 30nm，サイズ 15nm 程度のドット配列の形成が可能であった。また，三角，四角形の開口形状を有するポーラスアルミナをマスクとして用いることで，三角，四角形の金属ナノドットアレーが得られた。

(2) 規則ポーラス構造にもとづく3次元金属周期構造の形成

Alの陽極酸化と金属電析を繰り返し，ポーラスアルミナの細孔内に金属ナノ微粒子が3次元的に配列した構造の形成に成功した。最大で7層程度の金属ナノ微粒子がアルミナマトリクス内に規則配列した構造が形成可能となったほか，酸化により誘電体微粒子に変換することも可能であった。また，ポーラスアルミナを蒸着マスクとして金属と誘電体を交互に積層させることで，垂直方向に積層したナノドットの形成が確認された。

(3) ナノ・マイクロ空間における光電場増強特性の評価

幾何学形状と局在プラズモン吸収特性の関係に関し，FDTD法などにより考察を実施した。また，光局在場における光と分子の強結合により誘起されるラマン散乱強度の増大に関して検討を加えた結果，散乱強度が幾何学形状に依存し，金属ドット形状を四角形，三角形に変化させることで，より高い増強が得られた。金属ナノ粒子の3次元規則構造でも表面増強ラマンが観測されたが，金属ナノ粒子の層数に比例して増加するほか，金

属間のギャップに依存して増大が起きた。

(4) 階層構造からなる金属微細構造の形成

大面積光電場増強場への応用を目的に、Alの電解エッチングによるトンネルピット配列の形成と陽極酸化により複合細孔構造を形成し、金属複合ピラーアレーの形成を行った。その結果、ミクロンスケールとナノスケールの階層構造を有する金属ピラーアレーが得られ、局在プラズモンに由来する表面増強ラマン散乱を示すことが確認された。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

2次元或いは3次元にわたり、高度に形状制御された多様な金属微細構造が得られた。これらが光電場増強に有効なこと、更には表面増強ラマン測定基板として有用なことが確認された。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 新規3次元光電場増強場の構築

幾何学構造の精密な制御により、より効率的な光電場増強場の構築を試みる。

(2) 光閉じ込め場と光電場増強場の複合場の構築

光閉じ込め場と光電場増強場の複合場の構築を行う。ポーラスアルミナのポーラス構造に由来する2次元フォトニック結晶と金属ナノ微粒子の組み合わせ、微粒子の3次元規則配列の利用を検討する。

(3) 光電場増強に基づく機能デバイスの構築

光電場増強場の応用として、マイクロ流路内にナノ構造を構築し、局在表面プラズモンが周囲の誘電率に敏感に応答する特性を利用したセンシングシステムに加え、ラマン散乱、蛍光増強にもとづくセンシングシステムの構築を行う。

(4) 光電場増強場にもとづく微細加工プロセスの検討

ポーラスアルミナにもとづく規則ナノ構造を利用した微細加工に関し検討を行う。金属ドットアレー、ワイヤーアレーに加え、金属ホーアレーや、金属同軸アレーをもとに、フォトレジスト等への微細加工を試みる。

(5) 光電場にもとづく化学反応場、光電変換場への応用

大面積光電場増強場の構築の成果をもとに、化学反応場、光電変換場の構築に関して検討を行う。申請者らによる検討に加え、班間、班内の連携により共同研究を実施する。

5. 代表的な研究成果

(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 22 件)

1. T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda,

Multilayered three-dimensional structures of Ag nanoparticles in anodic porous alumina, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読あり, vol. 49 (2010) p. 25002.

2. T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, Fabrication of metal-polymer nanocomposite with beaded structures using ordered anodic porous alumina template, *Chem. Lett.*, 査読あり, vol. 39 (2010) pp. 238-239.

3. T. Kondo, T. Fukushima, K. Nishio, H. Masuda, Surface-enhanced Raman scattering in hierarchical structures of Au formed using templates by site-controlled tunnel etching of Al, *Appl. Phys. Express*, 査読あり, vol. 2 (2009) p. 125001.

4. K. Nishio, T. Yanagishita, S. Hatakeyama, H. Maegawa, and H. Masuda, Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina with Large Area by Vacuum Deposition of Al onto Mold, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 査読あり, vol. 25 (2008) pp. L10-L12.

5. K. Nishio, T. Fukushima, A. Takeda, and H. Masuda, Fabrication of Site-Controlled Tunnel Pits with High Aspect Ratios by Electrochemical Etching of Al Using Masking Film, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 査読あり, vol. 10 (2007) pp. C60-C62.

[学会発表] (計 111 件)

[図書] (計 8 件)