

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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13292

研究課題名(和文)陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく負屈折率物質の作製とスーパーレンズへの応用

研究課題名(英文)Fabrication of negative index material using anodic porous alumina and its application to super lens

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに報告されている負の屈折率物質に関する実験的な検証のほとんどは、マイクロ波～赤外領域に関するものに限定されている。これは、自然界には存在しない負屈折率物質を構築する上で、入射光波長に対し十分小さな構造を人工的に作製する技術が確立されていないことが背景にある。本申請課題では、自己組織化的に微細で且つ高アスペクト比細孔構造が形成可能な陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく、可視光域において負屈折率を示す物質系の構築を目的として検討を実施した。検討の結果、高アスペクト比金属ナノワイヤーとポーラスアルミナのコンポジット構造からなる負の屈折媒質が得られた。

研究成果の概要(英文)：Fabrication process of negative index (NI) material for visible light has attracted attention because NI materials can be expected to be applied to fabricate novel functional optical devices such as a super lens. Until now, most of experimental verifications about NI material have been limited to the wavelength from millimeter to micrometer scales because a fabrication process of nanostructures that are much smaller than the wavelength of incident light has not been established. In the present research, fabrication of NI materials for visible light using an anodic porous alumina that is one of self-ordering materials having nanoholes with high aspect ratio was investigated. In the result, the fabrication of NI materials composed of metal nanowires with high aspect ratio and an anodic porous alumina was achieved.

研究分野：材料化学

キーワード：ポーラスアルミナ 負の屈折率媒体 スーパーレンズ

1. 研究開始当初の背景

誘電率 (ϵ), 透磁率 (μ) が正の値をとる通常の誘電体に対し, ϵ, μ が負の値をとり, $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ で表される屈折率 (n) が負の値をとる負屈折率物質 (Negative Index Material: NIM) に対する関心が高まっている. 1996年 J. B. Pendry らにより金属細線集合体を例に理論的に示されたこれら負屈折率物質は, 基礎光学的な興味にとどまらず, 回折限界を越えた光学集光系 (いわゆるスーパーレンズ) や光学遮蔽などの応用面からも多くの関心が集まっている. これまで, 負屈折率材料形成とその特性に関する実験的な検証は, マイクロ波~近赤外領域を中心に数多く報告されているが, 可視光域における実験的な検討は未開拓の領域であり, 特に, 回折限界を越えた入射光の集光を可能にする, いわゆるスーパーレンズの実現は困難な課題とされてきた. スーパーレンズは, 負屈折率を有するスラブの結像作用にもとづく集光系であり, 通常の光学系では伝搬がされないエバネッセント光の伝搬を可能にすることから, 通常の光学系では困難な回折限界を越えた集光系の構築が可能になる (図1). 金属細線集合体からなるスーパーレンズにおいて, 集光系を形成する金属細線の直径, 配列間隔は, 入射光の波長, および, ターゲットとする集光スポットサイズに比較して十分小さくする必要がある. 加えて十分な結像動作距離を確保するためには, 金属細線の高アスペクト比をはかる必要がある. これらの困難さから, これまでに, 可視光域で十分な作動距離を有するスーパーレンズは実現されていない.

幾何学形状が精密に制御されたナノ構造を形成する手法として, メソポーラス材の一つである陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレートとする手法が広く用いられている. 陽極酸化ポーラスアルミナは, Al を酸性電解

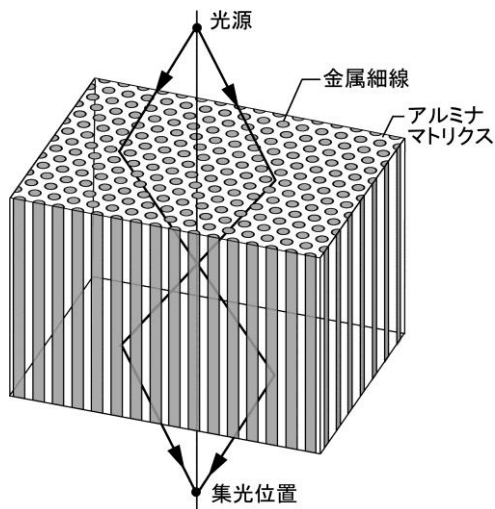


図1 ポーラスアルミナを母材とした金属細線集合体からなる負屈折率物質にもとづくスーパーレンズ

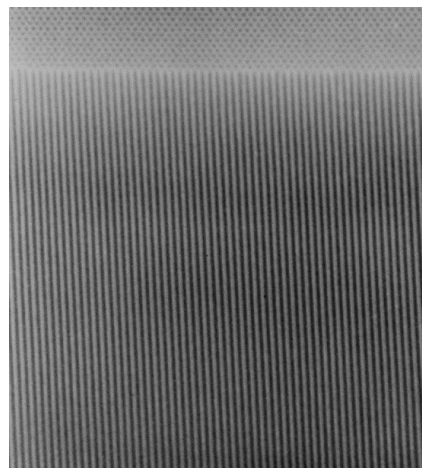


図2 高アスペクト比陽極酸化ポーラスアルミナ

液中で陽極酸化することにより形成される代表的な多孔性素材であり, 申請者らによる適切な条件で作製を行うことにより細孔が長距離にわたって理想配列した構造が得られることが明らかになったことを契機に機能性構造材料として重要性を増している. 負屈折率物質の作製に関しても, 高規則性陽極酸化ポーラスアルミナの成果が用いられており, 細孔内に金属を充填した金属細線集合体により検証が行われている. これは, 可視光域において実験的に負屈折現象が検証された数少ない例であり [例えば, X. Zhang et al., Science, 321, 5891(2008). Opt. Express, 17, 22380(2009)], 陽極酸化ポーラスアルミナが可視光域における負屈折物質構築に有効なことを物語っている. そして, この材料で, 回折限界を越える集光系を実現する為には, 細孔周期を光の波長, あるいは, 集光スポットサイズに対して十分小さくする必要があるほか, 結像作動距離を十分に確保するために, レンズ厚みに相当するポーラス層を十分厚くすることが課題となっている.

2. 研究の目的

本申請課題では, 微細な細孔周期を有する陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいて形成される金属細線集合体にもとづき, 負屈折率物質の構築, 超高解像度イメージングシステムの構築とその応用を研究目的として検討を実施した.

本申請課題において提案する可視光域において十分な作動距離を有するスーパーレンズの構築は, 作製の困難さからこれまで報告例がない. この実現のためには, ポーラスアルミナの細孔周期の微細化, 厚膜化を達成する必要がある. 申請者のグループでは, これまでに陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造の制御に関し, 他のグループに先導した知見を集積しており, これらを駆使することで, これまで実現困難であった可視光域に

おけるスーパーレンズ系の実現が期待できる。得られた成果は、高解像度イメージング、高密度記録システムをはじめとする広範な分野へ波及効果をもたらすことが期待される。

3. 研究の方法

規則的な細孔配列構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナのナノ細孔内に金属を充填することで金属ナノワイヤーの集合体を形成し、これをもとに負屈折媒質を構築し、光学特性の検証、スーパーレンズの作製、更には、種々の分野への応用展開を目指し、詳細な検討を行った。

可視光波長帯域において、効率的なスーパーレンズ系を実現するためには、微細な細孔周期を有し、さらに、十分な厚さをもつポーラスアルミナが必要となる。本申請課題では、これまでの手法を最適化することで微細な細孔周期を有し、十分な厚さをもつポーラスアルミナの作製と、負の屈折率媒質への応用に関して検討を行った。得られた試料の幾何学形状は、SEMおよびTEMを用いて観察した。金属ナノワイヤーの結晶性は、TEMを用いて解析し評価した。作製した構造体の光学特性は、Extinction スペクトルを測定することで評価した。また、厳密結合波解析 (RCWA) 法や時間領域差分 (FDTD) 法を用いたシミュレーションにより光学特性の解析を行った。

4. 研究成果

これまでの検討で、膜厚が光波長程度の陽極酸化ポーラスアルミナに金属 (Ag) を充填することにより、可視光域において負屈折率を示す媒体が得られることが確認されている。そして、十分な作動距離を有するスーパーレンズを作製するためには、負屈折率媒体の厚さを光波長よりも十分に厚くする必要がある。スラブを形成するポーラスアルミナの厚さは、陽極酸化時間に依存し、陽極酸化時間を長くすることにより厚膜化が可能となるが、同時に、表面の溶解が起こることにより厚膜に限界を生じる。これまでの検討で、ミリメートルスケールの厚膜化が可能なが確認されており、十分な作動距離を有するスーパーレンズの作製が可能になるものと考えられる。本課題では、厚膜ポーラスアルミナへの金属の電析条件 (印加電圧、浴温、攪拌条件など) に関して詳細な検討を実施した。検討の結果、厚膜ポーラスアルミナと金属ナノワイヤーからなるコンポジット構造体の形成が確認された。

高アスペクト比集光系においては、金属ナノワイヤーの長さ方向に光が伝搬することから、金属ナノワイヤーによる光の減衰が大きな問題となる。このため、ナノワイヤーの素材には可視光に対して低損失な Ag が一般に用いられる。本課題では、Ag よりも低損失な材料の Al からなるナノワイヤーの形成手法に関し詳細な検討を行った。検討の結果、

非水系電解液を用いた直流電析法の適用により、陽極酸化ポーラスアルミナと Al ナノワイヤーからなるコンポジット構造の形成が確認された。Al ナノワイヤーの長さは電析時間を調整することで制御した。

金属ナノワイヤーの光伝搬効率は、金属の結晶性に依存することが知られている。本検討では、作製した Al ナノワイヤーの結晶性を TEM を用いて評価した。高分解能 TEM 観察の結果、Al の結晶格子面の配列に対応した規則パターンの形成が観察された。制限視野電子回折パターンの観察の結果、輝点の規則配列が観察され、それぞれの輝点が Al の格子点に対応していることが確認された。以上より、直流電析法により得られた Al ナノワイヤーは高い結晶性を有していることが観察された。

金属ナノワイヤーを構成要素とする長作動スーパーレンズの実現には、金属ナノワイヤーの配列間隔の微細化が重要である。金属ナノワイヤーの配列間隔の微細化は、テンプレートであるポーラスアルミナの細孔配列間隔を微細化することで行った。ポーラスアルミナの細孔周期の微細化は、陽極酸化時の化成電圧の低下にもとづいて行った。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔周期は、化成電圧に対し 2.5nm/V の割合で変化する。本課題では、十分微細な集光サイズの実現が期待される周期 30nm 程度の細孔周期を有する陽極酸化ポーラスアルミナ (図 3) の適用について検討した。検討の結果、周期 30nm ポーラスアルミナと金属ナノワイヤーのコンポジット構造の形成が確認された。

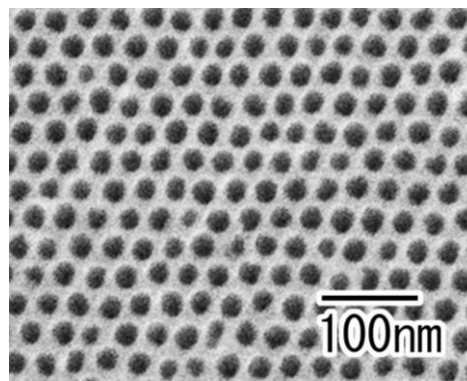


図 3 低化成電圧で形成された陽極酸化ポーラスアルミナ (細孔配列間隔: 30nm)

スーパーレンズの実現には、金属ナノワイヤーでの光散乱の抑制が重要だと考えられる。金属ナノワイヤーの配列間隔の微細化にともなうナノワイヤー直径の微細化には、光散乱の抑制効果が期待できる。作製したコンポジット構造体の Extinction スペクトルを測定したところ、金属ナノワイヤー直径が微細化するに従い、可視光の短波長帯域において光散乱が抑制される様子が確認された。これは RCWA シミュレーションの結果と定性的に一致していた。

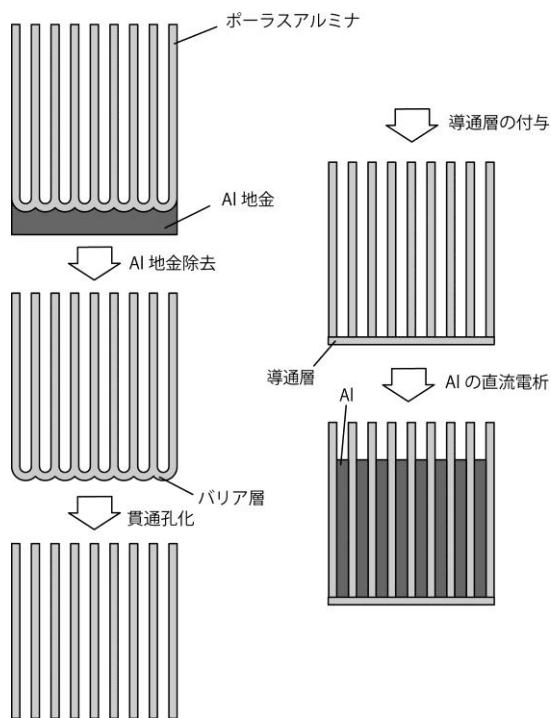


図4 直流電析法による金属ナノワイヤーアレーの形成手法

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り金属ナノワイヤーを形成する場合、通常、電析の前処理として、ポーラスアルミナの地金 Al からの剥離、ナノ細孔の貫通孔化、導通層の付与などの煩雑な工程を必要とする (図4)。本申請課題では、効率的な Al ナノワイヤーの形成を目的に、電析法に関して詳細な検討を行った。検討の結果、図5に示すような交流電析法の適用により、Al ナノワイヤーアレーの効率的な形成が可能であった。交流電析法では直流電析法の場合に必要な電析の前処理を必要としない。Al ナノワイヤーの直径と長さ

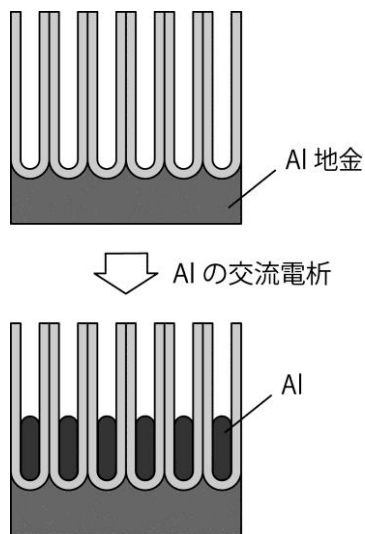


図5 交流電析法による金属ナノワイヤーアレーの形成手法

は、テンプレート材であるポーラスアルミナの細孔径および電析時間により制御した。交流電析法により得られた Al ナノワイヤーの結晶性を TEM を用いて評価したところ、直流電析の場合と同様、高い結晶性を有していることが確認された。

Al ナノワイヤーアレーとポーラスアルミナとのコンポジット構造体の光学特性は、Extinction スペクトルを測定することで評価した。測定の結果、可視光波長帯域において、明瞭な消光ピークが観察された。そして消光ピークの波長は、Al ナノワイヤーの長さが長くなるに従い、長波長シフトする様子が観察された。これは、シミュレーション結果と定性的に一致していた。以上より、消光スペクトルに見られたピークは、Al ナノワイヤーの局在プラズモン共鳴に由来するものと考えられる。本手法によって得られたコンポジット構造体の複素誘電率はプラズモン共鳴を示す波長帯域において負であり、コンポジット構造体に入射した光は負の屈折現象を示すと考えられる。

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, Sanami Nagao, Shota Hirano, Takashi Yanagishita, Nhat Truong Nguyen, Patric Schmuki, Hideki Masuda, *Electrochemistry Communications*, "Fabrication of ideally ordered anodic porous TiO_2 anodization of pretextured two-layered metals", 72, 100-103 (2016). 査読有り DOI:10.1016/j.elecom.2016.09.008
- 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4件)

- ① 佐野知美, 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹, 「非水系交流電析による Al ナノワイヤー形成」, 電気化学第 84 回大会, 2017 年 3 月 25-27 日. 首都大学東京 (東京都八王子市)
- ② 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鋳型とした非水系交流電析法による微細 Al ナノワイヤーの形成」, 第 135 回表面技術講演大会, 2017 年 3 月 9-10 日. 東洋大学 (神奈川県川崎市)
- ③ 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹, 「陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした非水系交

流電析による Al ナノワイヤーの形成」, 第 134 回表面技術協会講演大会, 2016 年 9 月 1-2 日. 東北大学 (宮城県仙台市)

- ④ 近藤敏彰, 柳下崇, 益田秀樹, 「陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした Al 電析による Al ナノ構造体の形成」, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 29-31 日. 大阪大学 (大阪府吹田市)

[その他]

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益田 秀樹 (Hideki Masuda)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：90190363