

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：11401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20954

研究課題名（和文）力学的自己組織ナノコイル網による光メタマテリアルの創製

研究課題名（英文）Production of optical metamaterials with mechanically self-organized nanocoil networks

研究代表者

村岡 幹夫（Muraoka, Mikio）

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50190872

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：独自の力学的自己組織化法を発展させ、可視光波長よりも小さいコイル径170nmの銀（Ag）ナノコイルの作製に成功した。テンプレート（鋳型）として用いる電界紡糸樹脂ナノファイバ網に対して、新たに自己還元型溶液を導入することによりテンプレートの熱分解を促進できたことが成功の主要因である。当該銀ナノコイル網を量産し、金属表面上の可視光反射防止層への応用を図った。金属表面近傍や金属膜に挟まれた多重干渉層内においては、電場よりは磁場が支配となるため、ナノコイル網のコイル効果により可視光吸収が増加することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界には可視光の磁場に応答する物質は存在しない。つまり可視光に対して物質の比透磁率は1に限られる。銀ナノコイル網は、多重反射層内等の磁場が支配的な空間において、透磁率の虚部（磁場エネルギーの吸収）を発現する光メタマテリアルとして機能することを発見した本研究の成果は、光メタマテリアル研究分野の進展に大きく貢献する。また、可視光に対する完全反射防止膜への展開もあり光学素子への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Extending our previous method of self-organization for metallic nanocoils, we succeed in formation of silver nanocoil networks having a coil diameter of 170 nm, less than wave lengths of visible light. The success attributes mainly to use of self-reduction solution for electro-spun nanofibers as a template of Ag nanocoils. The self-reduction solution enhanced thermal decomposition of the template. Ag nanocoil networks were applied to anti-reflection film on metallic surface. The networks in a multi reflection layer between metallic tin film and a metallic surface, showed absorption enhancement of visible light due to a coil effect, Faraday's electromagnetic induction. The finding implies Ag nanocoil network work as an optical metamaterial with an imaginary part of permeability.

研究分野：材料力学，ナノテクノロジー

キーワード：ナノ材料 金属ナノコイル メタマテリアル 光学的性質 テンプレート 真性応力解放 自己還元型溶液 自己組織化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

可視光の振動電磁場と強い相互作用を起こし、かつ可視光の波長よりも十分に小さい金属構造体は、メタ原子と呼ばれる。メタ原子を分散させた透明物質、すなわち光メタマテリアルは常識を越える性質を示す。メタ原子の金属構造体として、ナノコイルや共振器特性をもつ分割リングが有名である。これらの基礎研究では、リソグラフィ法、集束イオンビーム法を用いて、基板上に規則的な金属パターンを配列させた2次元光メタマテリアルの作製、さらに、パルスレーザー光子還元法により透明樹脂ブロック内部に還元銀ナノ構造体を1個ずつ作製する3次元光メタマテリアルの作製など、規則的配列の金属ナノ構造体の製造技術に、驚異的な努力が注がれてきた。負の屈折率のような挑戦的な性質発現を目指す場合は、現状では規則配列が不可欠であるとされている。一方、規則的配列ではなく不規則分散の光メタマテリアルも、その応用は広い。自然界に存在しない高屈折率レンズや毒性材・レアメタル未使用の各種光学フィルタがその例である。課題は、メタ原子である金属ナノコイルの量産法が未だ存在しない点にある。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請代表者が発明した金属ナノコイル網(コイル径数 $\mu\text{m}$ 、素線厚さ30nm)の作製法(Muraoka, et al., *Nanotechnology*, 31 (2020) 015602, 9pp)を発展させ、直径が200 nm以下のコイルからなるメタ原子金属ナノコイルの大量作製手法を確立する。これにより、2次元・3次元光メタマテリアルの創製に挑む。

独自の金属ナノコイル網作製法を発展させ、コイル径200 nm以下の銀・金ナノコイルウェブの作製および切断を実現することにより、ナノコイル分散材の大量作製法を確立する。さらに、これらを分散させた種々の2次元・3次元光メタマテリアルを作製し、その屈折率や光吸収スペクトルを計測することにより、メタマテリアル創製の指針を明らかにする。

### 3. 研究の方法

項目(1)~(5)の研究を実施して目的の達成を図る。(1) テンプレートとして用いる電界紡糸樹脂ナノファイバの細線化、(2) コイル径200nm以下の金属ナノコイル網の作製、(3) 2D光メタマテリアル作製と評価、では、金属コイルウェブのコイル径を200 nm以下にするために、犠牲型である樹脂ナノファイバ網のプラズマエッチング減肉によって、樹脂ナノファイバの細線化を図る。これにより、可視光に対する分散特性に優れた銀または金を用いて、先に考案した独自工程により金属ナノコイル網を作製する。さらに、金属ナノコイル網のフィルム化と積層により2次元光メタマテリアルを作製する。ナノコイルウェブの面密度等を種々変化させて、光学機能性シートとしての性能を評価する。(4) 分散材作製のためのナノ切断技術、では、通電溶断法により金属ナノコイル分散材を試みる。(5) 3D光メタマテリアル創製指針、では、以上の試験結果および、基本要素の理論的考察を基に、光メタマテリアル特性発現のメカニズムを明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) テンプレートとして用いる電界紡糸樹脂ナノファイバの細線化

先に考案した金属ナノコイル網の作製法では、テンプレートとして電界紡糸ポリビニルアルコール(PVA)ナノファイバ網を作製し、これに金属膜をスパッタ堆積させ、その後、熱処理によりPVAを除去する工程をとる。PVA除去の際にファイバ網の張力緩和を行えば、金属膜の真性応力の解放により金属ナノファイバ網の金属素線がらせん状に変形し、金属ナノコイル網が形成される(金属ナノコイル網の自己組織化形成法)。コイル径(数 $\mu\text{m}$ )を200 nm以下にするためには、テンプレートPVAナノファイバの直径(300 nm)を減少させる必要があると推測した。そのため、テンプレートとなる電界紡糸PVAナノファイバに対してプラズマエッチング細線化を試みたが、細線化効率や品質の悪さの問題が明らかとなった。そこで、逆の発想により、あえて太いPVAナノファイバ(直径500 nm以上)を利用し、これに金属スパッタ膜を堆積させ、断面が従来の円弧状ではなく、ライン状のリボン金属ウェブを作製した。テンプレート樹脂部の熱分解除去により、当該リボン金属薄膜は、自身の真性応力の解放により、「紙縫り(コヨリ)」のように捻じれた螺旋ナノ構造体を形成することを見出した。ナノ「コヨリ」のコイル径は、500 nm程度まで減少していることも確認した

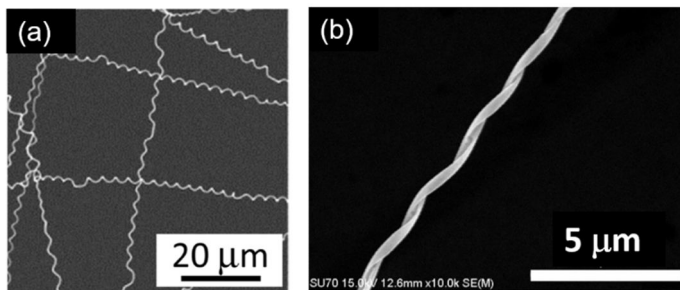


図1 (a) 白金ナノコイル網(代表者らの過去の製造法による。膜厚30 nm)および (b) 本方法による白金ナノコイル(紙縫り状。膜厚30 nm)

(図1参照)。

ナノコイルからナノ「コヨリ」への形態変化の原因は次のように考察できる。太いPVAテンプレートの採用により、堆積した金属膜の断面二次モーメントが減少した。これにより、PVA除去後の金属膜の真性応力解放(ひずみエネルギー減少)と共に、膜の表面エネルギーもコイル形成に影響を及ぼしたと考えられる。

### (2) コイル径 200 nm 以下の金属ナノコイル網の作製

白金(Pt)の膜厚を減少させることにより、白金ナノコイル網の最小コイル径を337 nmまで微小化できた。しかしながら、可視光領域の光学特性が良い銀(Ag)に対しても同様に試してみたが、ナノコイルの形成には至らなかった。これは、PVA除去のための熱処理の際に、銀硫化物等の化学反応による真性応力(コイル形成駆動力)の消失、さらに、PVA熱処理後の残渣(コイル形成障害)が原因であると推定した。

当該銀における課題を克服するため、PVAナノファイバ作製のための電界紡糸溶液に触媒ナノ粒子(Ptナノ粒子)を分散させた自己還元型溶液を導入した。これにより、銀製膜後のPVAナノファイバの熱分解およびPVA残渣除去を促進することができる。その結果、可視光波長よりも十分に小さいコイル径170 nmの銀ナノコイル作製に成功した(図2参照)。作製したAgナノコイルは、数nmのナノ結晶粒からなる多結晶組織を有していること、コイルは左巻きと右巻きが存在し対称性が見られること、を電子顕微鏡観察により明らかにした。さらに、種々の膜厚についてコイル形成の詳細を調べた結果、膜厚の減少と共に、コイル径が減少すること、コイル形成の下限は約10 nmであること(膜厚5 nmではコイルは形成されない)も把握した。

### (3) 2D光メタマテリアル作製と評価

コイル径170 nmの銀ナノコイル網を量産し、光学分野への応用を図った。石英ガラス基板に付着させた銀ナノコイル網は優れた可視光透過率を示す(図3参照)。一方で、金属反射表面の可視光反射防止表面膜への応用において、銀ナノコイル網は当該透過率では説明できない現象を示した。反射防止膜として、多重反射表面層[金属薄膜/誘電体層(可視光波長の1/4の厚さ)/金属反射表面]を取り上げた。通常、多重干渉と誘電体層の損失により反射が抑制される。当該損失は、誘電体層の比誘電率の虚部、つまり光の電場応答によって生じる。銀ナノコイル網を当該誘電体層に挿入した本研究では、吸収率(反射損失)の有意な増加が確認できた(図4参照)。一方、同一の面密度を有する銀ナノファイバ網を挿入した場合、反射損失の増加は確認できなかった。これらの結果は、可視光領域における銀ナノファイバ網は透明であり損失に寄与しないこと、また、コイル形状効果により損失が増大することを意味している。当該現象のメカニズム検討により、多重干渉層内や金属反射面近傍では光の磁場が支配的となり、当該磁場のエネルギーを銀ナノコイル網が吸収したと推論した。

### (4) 分散材作製のためのナノ切断技術

分散の困難さのために、網状態をそのまま利用した方が得策であるとの結論に至った。

### (5) 3D光メタマテリアル創製指針

銀ナノコイル網では、ファラデーの法則に従い、光の振動磁場による誘導電流がコイル内に発生し、ジュール損によりエネルギー逸散が生じること、また、コイル網のキラリティバランスにより、誘導電流による電磁放射はキャンセルされ、効率のよい吸収が実現すること、により見掛けの「比透磁率の虚部」を発現する。そのため、磁場優勢な反射面近傍への配置が重要である。

研究期間全体を通じて、可視光波長よりも小さいコイル径を有する銀ナノコイル網の量産方法を確立し、また、可視光に対し比透磁率の虚部を発現する光メタマテリアルとしての応用と原理を明らかにした。

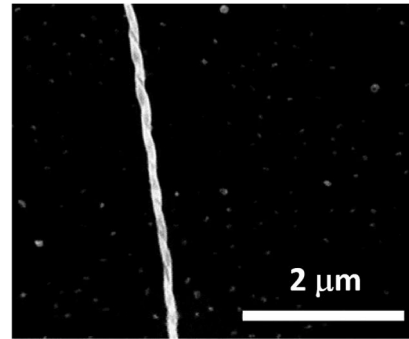


図2 銀ナノコイル網(膜厚 10 nm , コイル径 170 nm)

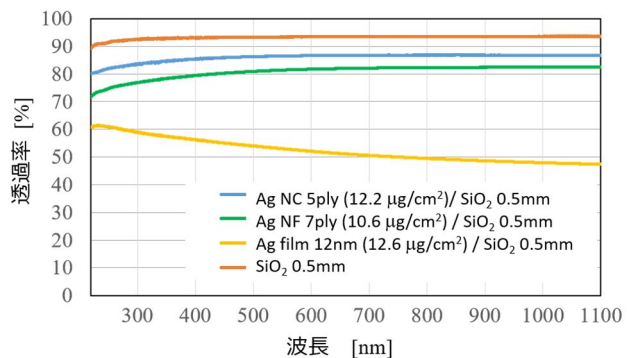


図3 可視光透過率の比較(銀ナノコイル網 Ag NC , 銀ナノファイバ網 Ag NF , 銀薄膜 Ag film)

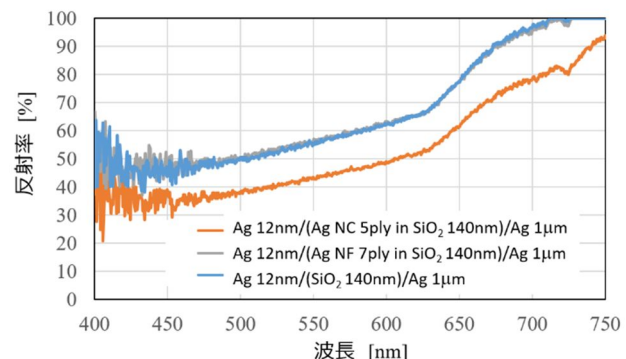


図4 金属反射面(スライドガラス上 Ag 膜厚 1μm 表面)に構成した反射防止層の比較(銀ナノコイル網 Ag NC , 銀ナノファイバ網 Ag NF)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 X. Zhao and M. Muraoka	4. 巻 755
2. 論文標題 Inhomogeneous intrinsic stress in sputtering-deposited platinum films and its effect on the formation of helical structures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139344 (8p)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2022.139344	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 X. Zhao, C. Onodera, and M. Muraoka	4. 巻 25
2. 論文標題 Ag nanofibers with ultrahigh aspect ratios fabricated by catalytic reduction of solution blown AgNO <sub>3</sub> /PVA/PVP-mixed nanofibers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Int. J. Soc. Mater. Eng. Resources	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 X. Zhao, K. Sakuma, M. Yamaguchi, and M. Muraoka	4. 巻 300
2. 論文標題 Anisotropic surface-enhanced Raman scattering in shape-controlled Ag microcoils	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.130178	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 -
1. 著者名 X. Zhao, Y. Kawamura, and M. Muraoka	4. 巻 0
2. 論文標題 Rapid Ag nanofiber formation via Pt nanoparticle-assisted H <sub>2</sub> -free reduction of Ag <sup>+</sup> -containing polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21203/rs.3.rs-70452/v1	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 趙 旭、川村透子、村岡幹夫
2. 発表標題 Pt触媒粒子を利用した透明導電膜の簡易作製
3. 学会等名 日本機械学会年次大会（名古屋）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐久間健輔、アハマドシャキル、趙 旭、山口誠、村岡幹夫
2. 発表標題 銀ナノコイルによる表面増強ラマン散乱効果の基礎検討
3. 学会等名 日本機械学会年次大会（名古屋）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------