アノード酸化ポーラスアルミナにもとづいた光機能デバイス形成

近藤 敏彰^a, 柳下 崇^b, 益田 秀樹^b

^a 愛知工科大学 工学部 (〒443-0047 愛知県蒲郡市西迫町馬乗 50-2)

^b 東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

Formation of Functional Optical Device Using Anodic Porous Alumina

Toshiaki KONDO^a, Takashi YANAGISHITA^b and Hideki MASUDA^b

^a Faculty of Engineering, Aichi University of Technology (50-2 Manori, Nishihasama-cho, Gamagori-shi, Aichi 443-0047)

^b Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University (1-1, Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397)

Keywords : Anodic Porous Alumina, Metal Nanostructure, Nanorod, Plasmonics, SERS

1. はじめに

金属ナノ構造体に光を照射すると、金属表面付近において自由電子の集団振動が励起され(局在表面プラズモン共鳴: LSPR)、金属ナノ構造体の近傍には高強度の光電場が形成されることが知られている^{1)~3)}。高強度光電場は、非線形光学素子、センシングデバイス、エネルギー変換デバイスなどの様々な光機能デバイスへの応用が提案されている。デバイス性能は金属ナノ構造体のプラズモン特性に依存しており、プラズモン特性は金属ナノ構造体の幾何学形状に依存することから、デバイス性能の改善には金属ナノ構造体の幾何学形状制御が重要となる。これまでに、様々な幾何学形状を有する金属ナノ構造体の作製とプラズモン特性評価に関して報告がなされている。なかでも異方的な幾何学形状を有する金属ナノロッドは、強い光電場増強効果を示すことに加え、その幾何学形状にもとづいた異方的なプラズモン特性を示すことから、偏光素子やセンシングデバイスなどの様々な光機能デバイスへの適用が提案されており、金属ナノロッドの作製手法は大きな関心を集めている。金属ナノロッドの作製には、一般的に、化学合成法や半導体微細加工技術にもとづく手法が用いられている^{4)~7)}。化学合成法によれば、金属ナノロッドを高スループットに形成できる。金属ナノロッドのデバイス応用を考えた場合、金属ナノロッドを所望の基板上へ広範囲にわたって規則的に配置することが望まれるが、化学合成法で形成された金属ナノロッドは溶液中に分散しているため、基板上に規則的に配置させることは困難である。電子ビームリソグラフィなどの半導体微細加工技術にもとづく手法によれば、幾何学形状が精密に制御された金属ナノロッドを基板上に規則的に配置することが可能となる。しかしナノロッドを広範囲に形成するには、電子ビームを試料全面にわたって走査する必要があるため、長時間を要する。また装置が高額であるなどの問題もある。私たちのグループはこれまでに、Alをアノード酸化することで得られるアノード酸化ポーラ

スアルミナを蒸着マスクとした金属ナノ構造配列の形成と光機能デバイスへの応用に関して研究を行ってきた^{8)~10)}。アノード酸化ポーラスアルミナは、中心に直行ナノ細孔が配置された六角柱状セルの規則配列構造を有しており^{11),12)}、その特異な幾何学的特徴から、近年、ナノデバイス形成の出发材料として広く用いられている。図1に示すように、アノード酸化ポーラスアルミナを所望の基板上に配置し金属を蒸着すると、幾何学形状が精密に制御された金属ナノ構造配列が形成される^{13)~16)}。本手法によれば、蒸着マスクであるアノード酸化ポーラスアルミナの面積を拡大することで、金属ナノ構造配列の形成領域を容易に拡大できる。金属ナノ構造体の断面形状は、ポーラスアルミナのナノ細孔の断面形状により制御可能である。本報では、アノード酸化ポーラスアルミナの幾何学形状(ナノ細孔の配列と断面形状)の新たな制御手法と金属ナノロッドアレイの形成、および、プラズモニクデバイス作製への適用に関する最近の研究成果について紹介を行う^{17),18)}。

図1 アノード酸化ポーラスアルミナを蒸着マスクとした金属ナノドットアレイの形成。

2. 楕円細孔を有する理想配列ポーラスアルミナ

私たちのグループはこれまでに、ナノ細孔が規則的に配列したアノード酸化ポーラスアルミナを形成する手法として、ナノインプリントプロセスにもとづく手法を提案してきた^{19)~21)}。アノード酸化に先立ち、ナノインプリントプロセスによりAl表面にナノメートルスケールのくぼみ配列を形成する。テクスチャリングパターンが形成されたAlを適切な条件にてアノード酸化すると、それぞれのくぼみが細孔発生の開始点として働くため、アノード酸化後にはナノ細孔が理想配列したポーラスアルミナが得られる。ナノ細孔の断面形状はセル形状を反映しており、セル形状はナノ細孔の配列に依存するため、細孔配列を制御することで、様々な断面形状のナノ細孔の形成が期待できる。これまでに、細孔配列の格子形状を調節すると、三角形や正方形のナノ細孔が得られることを報告している^{20),21)}。ここでは、断面形状が楕円形のナノ細孔が理想配列したポーラスアルミナの形成手法について紹介する。楕円細孔を有するポーラスアルミナは、金属ナノロッドアレイを形成するための蒸着マスクへの適用が期待できる。

図2には、楕円細孔を有するポーラスアルミナの作製プロセスを示す。あらかじめ準備しておいたNiモールドを用いたナノインプリントプロセスによりAl表面にくぼみの四角格子配列を形成する^{19)~21)}。その後、Alにアノード酸化を施すと、それぞれのくぼみがナノ細孔発生の開始点として働き、楕円細孔が理想配列したポーラスアルミナが得られる。図3(a)には、Al表面に形成されたくぼみ配列のSEM観察像を示している。ナノメートルスケールのくぼみが四角格子状に理想配列している様子が確認された。くぼみの配列間隔は、150 nm (X方向)と100 nm (Y方向)であった。図3(b)~(d)には、アノード酸化後に得られたポーラスアルミナのSEM観察像を示している。図3(b)の正面SEM像より、楕円形状のナノ細孔が四角格子状に理想配列する様子が確認された。図3(c)、(d)の断面SEM像より、細孔の深さ方向においても、楕円形状が維持されている様子が観察された。以上より、ナノインプリントプロセスにもとづく本手法によれば、楕円細孔が理想配列したポーラスアルミナが形成可能であった。

ナノ細孔形成挙動の化成電圧依存に関する検討結果を示す。図4には、様々な化成電圧の場合に得られたアノード酸化ポーラスアルミナの正面SEM像を示す。化成電圧が40 Vの場合には、一つのくぼみから二つの細孔が形成された様子が

観察された(図4(a))。化成電圧が80 Vの場合には、いくつかのくぼみからは細孔が形成されていない様子が観察された(図4(c))。化成電圧が50 Vの場合には、すべてのくぼみからナノ細孔が形成された様子が観察された(図4(b))。化成電圧の50 Vは、くぼみの配列間隔150 nm (X方向)と100 nm (Y方向)に対応する化成電圧(60 Vと40 V)の平均値に相当する。以上より、本手法により楕円細孔の理想配列を得るためには、くぼみの配列間隔に対応した化成電圧の印加が重要なことが確認された。

図3 (a)ナノインプリント後のAl表面、(b)~(d)楕円細孔を有する理想配列ポーラスアルミナのSEM観察像(化成電圧: 50 V)。(b)正面像、(c)X方向、および、(d)Y方向に沿った断面像。

図4 様々な化成電圧にて形成されたアノード酸化ポーラスアルミナ。化成電圧: (a) 40 V, (b) 50 V, (c) 80 V

図2 楕円細孔を有する理想配列ポーラスアルミナの作製プロセス。

3. 理想配列 Au ナノロッドアレイの形成と光学特性

楕円細孔の理想配列ポーラスアルミナを蒸着マスクとした真空蒸着法により、ガラス基板上に Au ナノロッドアレイを形成した。図 5 (a) には、得られた Au ナノロッドアレイの SEM 像を示す。Au ナノロッドが四角格子状に理想配列する様子が観察された。Au ナノロッドの長軸長さ、短軸長さ、および、配列間隔は蒸着マスクとして用いたポーラスアルミナの幾何学形状を反映していた。LSPR 共鳴波長は、金属ナノ構造体の幾何学形状に大きく依存する。一般的には、金属ナノ構造体の幾何学形状が大きくなるに従い、LSPR 共鳴波長は長波長シフトする。作製した Au ナノロッドアレイの光学特性は、Au ナノロッドアレイの透過光から得られる消光スペクトルを測定することで評価した。図 5 (b) には、Au ナノロッドアレイの消光スペクトル測定結果を示す。入射光の偏光方向が Au ナノロッドの長軸方向と一致する場合の LSPR 共鳴波長(消光ピーク波長)は、短軸方向の場合に比べて長波長側に観察された。これは Au ナノロッドの長軸方向と短軸方向で LSPR 共鳴波長が異なったためだと考えられる。以上より、本手法により得られた Au ナノロッドアレイは、異方的なプラズモン特性を有することが示された。

4. 自己組織化プロセスにもとづいた規則性 Au ナノロッドアレイの形成

上述の手法によれば、Au ナノロッドの理想配列構造の作製が可能であった。この手法で得られる Au ナノロッドアレイの形成面積は、ナノインプリントに用いるモールドの面積に依存する。このため Au ナノロッドアレイをより広い領域に形成するには、大面積モールドが必要となる。しかしモールドは、通常、電子ビームリソグラフィーにもとづき形成されるため、大面積モールドの形成には長時間を要するといった問題がある。ここでは、自己組織化ポーラスアルミナにもとづいた四方格子パターンを有する大面積 Ni モールドの作製手法について紹介する。本手法によれば、電子ビームリソグラフィーを用いることなく Ni モールドを作製することができる。また、Au ナノロッドアレイの形成と SERS 応用についても述べる。

Al を適切な条件にてアノード酸化すると、ナノ細孔は成長するに従い自己組織的に規則配列を形成する^{11),12)}。このような自己組織化ポーラスアルミナの細孔配列は、三角格子状である。本研究では、三角格子は適切に変形すると図 6 (a) に示すように四角格子へと格子変換がなされることに着目し

図 5 (a)理想配列 Au ナノロッドアレイの SEM 像. (b)消光スペクトル.

図 6 (a)格子変換の模式図. (b)格子変換にもとづいた四角格子ポーラスアルミナの作製プロセス.

た。図 6 (b)には、自己組織化ポーラスアルミナを出発構造とした、四角格子パターンを有する Ni モールドと、そのモールドを用いた楕円細孔を有するポーラスアルミナの作製プロセスを示す。まず自己組織化ポーラスアルミナの細孔配列をポリマー材に転写し、ポリマー材を変形することで、四角格子パターンを得た。この四角格子パターンを鋳型とした電析法により Ni モールドを作製し、四角格子パターンを有する Ni モールドを得た。この Ni モールドを用いて Al 表面にテクスチャリングパターンを形成し、アノード酸化を施すことで、楕円細孔を有する規則性ポーラスアルミナを得た。

図 7 (a)には、本手法により形成された楕円細孔を有する規則性ポーラスアルミナの SEM 像を示す。楕円形状のナノ細孔が四角格子状に規則配列する様子が確認された。図 7 (b)には、このポーラスアルミナを蒸着マスクとし Au を蒸着することで得られた Au ナノロッドアレイの SEM 像を示す。Au ナノロッドが試料全面にわたって四角格子状に規則配列している様子が観察された。Au ナノロッドの形状と配向に不均一な部分が見られるが、これは出発構造として用いた自己組織化ポーラスアルミナが、理想配列ポーラスアルミナの場合と異なり、マルチドメイン構造を有することに由来している。

Au ナノロッドは、図 5 (b)で示したような異方的なプラズモン特性に加えて、LSPR による強い光電場増強効果が期待される。ここでは規則性 Au ナノロッドアレイの表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定用基板への適用に関する検討結果を示す。Au ナノロッドに吸着した極微量のピリジン分子の SERS

測定を行った。SERS 測定前、ピリジン溶液を Au ナノロッドアレイ上に滴下し乾燥させて、ピリジン分子を Au ナノロッドに吸着させた。ピリジン分子の SERS スペクトル測定は、図 8 (a)に示すように、レーザー光を試料に照射し SERS 信号を検出することで行った。SERS 測定には、顕微分光装置 (入射光波長: 633 nm) を用いた。図 8 (b)には、SERS スペクトル測定結果を示す。比較として、円形の Au ナノドットアレイを用いた場合の測定結果も示す。いずれの場合においても、 1014 cm^{-1} と 1040 cm^{-1} 付近にピリジン分子に由来する SERS ピークが観察された。また Au ナノロッドの場合に、強い SERS 信号が観察された。これは Au ナノロッドにおいて、光電場が強く増強されたためだと考えられる。さらに、Au ナノロッドの長軸方向に入射光が偏向している場合、短軸方向の場合と比較して、SERS 信号強度が強い様子が観察された。これは、Au ナノロッドの異方的な幾何学形状に由来すると考えられる。

5. おわりに

アノード酸化ポーラスアルミナのナノ細孔の断面形状は、通常、円形である。しかしナノインプリントプロセスを適用した本手法によれば、楕円細孔が規則配列したアノード酸化ポーラスアルミナの形成が可能であった。楕円細孔を有するポーラスアルミナを蒸着マスクとすることで、規則性 Au ナノロッドアレイが得られた。得られた Au ナノロッドアレイは、異方的なプラズモン特性を示した。このことから本手法により形成された Au ナノロッドアレイは、偏光素子への適

図 7 (a) 楕円細孔を有する規則性ポーラスアルミナ、および、(b) 規則性 Au ナノロッドアレイの SEM 像。

図 8 規則性 Au ナノロッドアレイを用いた吸着ピリジン分子の SERS 測定。(a) 測定の様子 (入射光波長: 633 nm)、(b) SERS スペクトル。

用が期待される。また Au ナノロッドアレイは、SERS 測定基板への適用が可能であった。

偏光素子やセンシングデバイス、エネルギー変換デバイスなどナノ構造配列にもとづく光機能デバイスが数多く提案されているが、デバイス性能の改善にはナノ構造体の幾何学形状制御が重要となる。アノード酸化ポーラスアルミナは、幾何学形状の制御性に優れており、ナノ構造配列にもとづいたデバイスを形成するための出発構造としての重要性を増している。今後も、アノード酸化ポーラスアルミナの幾何学形状制御に関する研究の更なる進展が望まれる。

(Received February 1, 2021)

文 献

- 1) 日本化学会編 ; CSJカントレビュー プラズモンと光圧が導くナノ物質 (化学同人, 2019).
- 2) 山田 淳 (監修); プラズモンナノ材料開発の最前線と応用 (CMC 出版, 2013).
- 3) 上野貢生, 三澤弘明, 日本化学会編 ; プラズモンの化学 (共立出版, 2019).
- 4) X. Huang, S. Neretina, M. A. El-Sayed ; *Adv. Mater.*, **21**, 4880 (2009).
- 5) N. Li, P. Zhao, D. Astruc ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1756 (2014).
- 6) F. Neubrech, T. Kolb, R. Lovrincic, G. Fahsold, A. Pucci, J. Aizpurua, T.W. Comelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, S. Karim ; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 253104 (2006).
- 7) E. J. Smythe, E. Cubukcu, F. Capasso ; *Opt. Express*, **15**, 7439 (2007).
- 8) 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹, 日本化学会編 ; CSJカントレビュー プラズモンと光圧が導くナノ物質, p.127 (化学同人, 2019).
- 9) 近藤敏彰, 柳下 崇, 益田秀樹 ; 化学工業, **68**, (4), 41 (2017).
- 10) 柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹 ; 表面技術, **67**, 538 (2016).
- 11) H. Masuda, K. Fukuda ; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 12) H. Masuda, T. Yanagishita, T. Kondo ; Encyclopedia of Industrial Chemistry 1st ed., p.226, (Elsevier, 2018).
- 13) H. Masuda, M. Satoh ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126 (1996).
- 14) F. Matsumoto, M. Ishikawa, K. Nishio, H. Masuda ; *Chem. Lett.*, **34**, 508 (2005).
- 15) T. Kondo, F. Matsumoto, K. Nishio, H. Masuda ; *Chem. Lett.*, **37**, 466 (2008).
- 16) T. Kondo, H. Miyazaki, K. Nishio, H. Masuda ; *J. Photochem. Photobiol. A*, **221**, 199 (2011).
- 17) T. Kondo, H. Miyazaki, T. Yanagishita, H. Masuda ; *Electrochem. Commun.*, **96**, 61 (2018).
- 18) T. Kondo, H. Miyazaki, T. Yanagishita, H. Masuda ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 010907 (2021).
- 19) K. Yasui, K. Nishio, H. Nunokawa, H. Masuda ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, L9 (2005).
- 20) H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura ; *Adv. Mater.*, **13**, 189 (2001).
- 21) T. Kondo, H. Masuda, K. Nishio ; *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2531 (2012).