

## 陽極酸化プロセスを用いた光電場増強場の形成

益田 秀樹<sup>\*,\*\*</sup>・近藤 敏彰<sup>\*\*,\*\*\*</sup>・柳下 崇<sup>\*</sup>・西尾 和之<sup>\*</sup>

### Fabrication of Ordered Structures for Enhancing Electric Field of Incident Light Based on Anodizing Processes

Hideki MASUDA<sup>\*,\*\*</sup>, Toshiaki KONDO<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, Takashi YANAGISHITA<sup>\*</sup> and Kazuyuki NISHIO<sup>\*</sup>

The fabrication of ordered fine structures of noble metals from submicron to nanometer scales has attracted much interest because of their applicability to the various types of functional optical devices based on localized surface plasmon. In the report, several types of nanostructures using highly ordered anodic porous alumina will be described from the aspect of the preparation of functional plasmonic devices. The ordered structure composed of 2D and 3D ordered arrays of metal nanoparticles prepared from highly ordered anodic porous alumina showed unique optical properties originated from the localized surface plasmon, which was dependent on the size and shapes of the structures.

**Key words:** anodic porous alumina, Au particle, nanodot array, surface plasmon, SERS

プラズモン共鳴にもとづく効率的な光電場増強場を構築するためには、ミクロン～ナノメートルスケールの制御された構造を形成することが課題となる。素材が有する規則的な構造を自らが形成する能力、自己組織化能の利用は、微細な規則構造を高スループットに形成するための有力な手法のひとつであるといえる。自己組織化的に規則的なナノ構造を形成可能な材料のひとつに陽極酸化ポーラスアルミナがある<sup>1)</sup>。陽極酸化ポーラスアルミナは、Alを酸性電解液中で陽極酸化することにより形成される多孔性の皮膜であるが、均一なサイズの細孔が膜面に垂直に配列した特異な構造をもつことから、さまざまなナノデバイスを作製するための素材として広く用いられている<sup>2-7)</sup>。陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学構造は、作製時の条件に依存する。すなわち、細孔径、細孔周期は、化成電圧にほぼ比例し、また、細孔深さは、陽極酸化時間に比例する。また、適切な陽極酸化条件で陽極酸化を行った場合には、細孔が広い範囲で理想配列した規則構造が得られることが明らかになっている(図1)<sup>8)</sup>。自己組織化的に規則ナノ構造を形

成可能な陽極酸化ポーラスアルミナは、種々のプラズモンデバイスを効率的に作製するための有望な素材であるといえる。本稿では、光電場の増強場の効率的な形成の観点から、陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく金属ナノ構造の形成と局在プラズモン特性に関し紹介を行う。

### 1. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく二次元電場増強場の形成

ナノサイズの金属(Au, Ag等)の微粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)にもとづく特異な光学特性を示すことが知られているが、効率的な電場増強場の構築のためには、金属微粒子のサイズだけでなく、形状や配列を制御する必要がある<sup>9-11)</sup>。図2には、サイズと間隔が制御された金属ドットアレイの形成に陽極酸化ポーラスアルミナを用いた例を示す。この例では、自己組織化的に規則的な細孔配列を形成した陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着用マスクとして用い、金属のナノドットアレイを得ている<sup>12,13)</sup>。陽極酸化ポーラスアルミナは、陽極酸化後、地金Alを溶

\* 首都大学東京都市環境学部分子応用化学コース (〒192-0397 八王子市南大沢1-1)

\*\* 神奈川科学技術アカデミー (KAST) (〒229-1131 相模原市西橋本5-4-30)

\*\*\* E-mail: nhg-kondo@newkast.or.jp

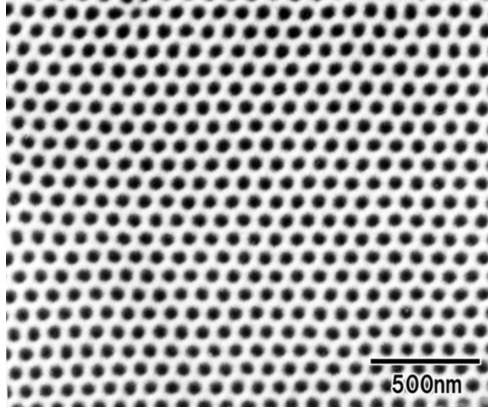


図1 自己組織化的に形成された陽極酸化ポーラスアルミナの規則細孔配列。

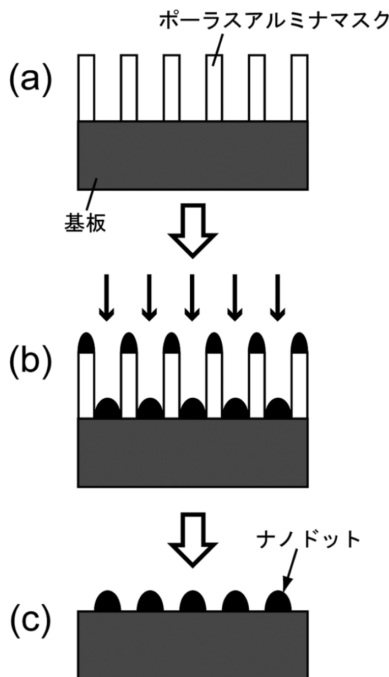


図2 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた金属ナノドットアレイの作製プロセス。(a) ポーラスアルミナを基板上へ密着、(b) 金属を蒸着、(c) ポーラスアルミナを剥離後に得られた金属ナノドットアレイ。

解除去し、皮膜底部のバリアー層とよばれる孔が塞がった部分を選択的に溶解除去することでスルーホール化することができる。このようにして得られたアルミナを基板上に設置し、蒸着を行うことで種々の金属のナノドットアレイを形成することができる。このとき、ポーラスアルミナの作製条件を変えることで、サイズ、周期が制御された金属ナノドットアレイが得られる。

図3には、このような手法によりガラス基板上に形成された金属 (Au) ナノドットアレイの例を示す。直径 70 nm

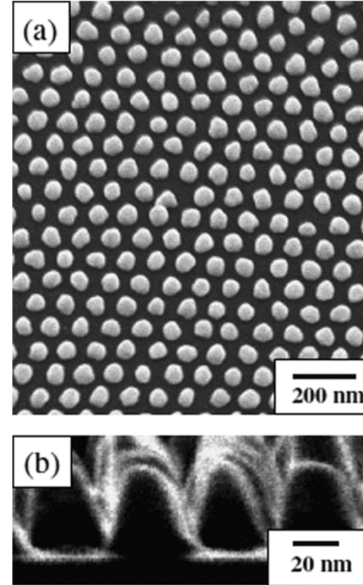


図3 Au ナノドットアレイのSEM観察像。(a) 表面像、(b) 破断面像。

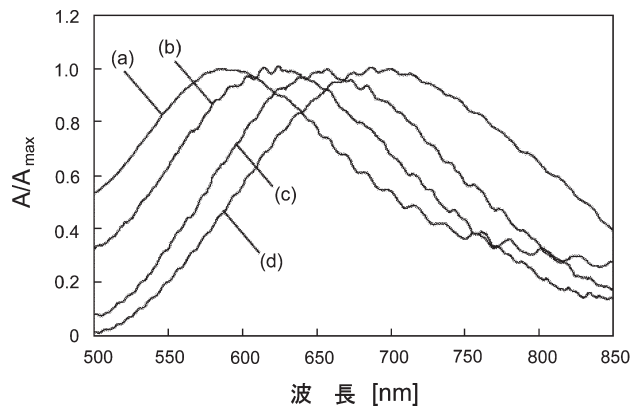


図4 Au ナノドットアレイの透過吸収スペクトル。ドットの配列周期：100 nm、ドット直径：55 nm、ドット高さ：(a) 80 nm、(b) 60 nm、(c) 40 nm、(d) 25 nm。

の Au ドットが周期 100 nm で規則的に配列している様子が確認できる。

形成された Au ナノドットアレイは、Au の LSPR に由来する光学特性を示す。図4には、ガラス基板上に形成された Au ナノドットアレイの吸収スペクトルの例を示す。各 Au ドットの高さは、蒸着量により制御が可能であるが、図4には、吸収スペクトルのドット高さ依存が示されている。縦軸の吸光度は、吸収ピークの値が1となるように規格化している。吸収ピークがドット高さに依存して変化する様子が観察されており、幾何学形状にもとづいて LSPR 特性の制御が可能なが確認できる。

LSPR 特性は、金属微粒子の周囲媒質の屈折率に依存

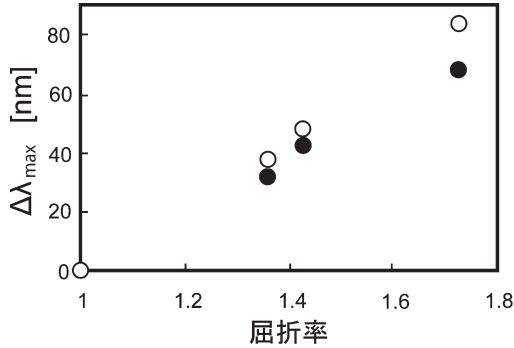


図5 ナノドットの周辺媒質の屈折率変化と吸収ピーク波長シフトの関係。●：ドットの配列周期100 nm，ドット直径55 nm，ドット高さ40 nm，○：ドットの配列周期63 nm，ドット直径30 nm，ドット高さ40 nm。

して変化する。図5には、媒質の屈折率を変えた際のAuドットアレイの吸収スペクトルの変化を示す。周囲の屈折率に伴う吸収ピーク位置の長波長シフトが確認できる。このような特性にもとづけば、媒質の屈折率変化の高感度検出が可能であり、センシングシステム等の応用が期待される。

## 2. 金属ナノドットアレイにおける表面増強ラマン散乱

金属LSPRにもとづく光電場増強の応用分野として、表面増強ラマン散乱(SERS)測定をあげることができ<sup>14-16)</sup>。図6には、Si基板上に形成されたAuドットアレイ上に吸着したピリジンのラマン散乱スペクトルの測定例を示す。図6においてはアスペクト比を0.3~1.4の範囲で変化させたAuドットアレイにおけるラマンスペクトルが示されているが、ドット高さに依存して散乱強度が変化している様子が確認できる。SERSは、強力な物質同定ツールとして、計測・センシング分野で重要度を増しているが、これにともない再現性よく良好な信号強度の増大が得られる測定用基板が求められている。ポーラスアルミナにもとづく金属ナノドットアレイの形成プロセスは、簡便に幾何学構造が制御された規則構造の形成が可能であり、今後、構造の最適化を行うことでSERS測定用基板作製プロセスへの応用が期待される。

## 3. 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく三次元光電場増強場の形成

金属微粒子の二次元規則構造に対し、三次元規則構造は、表面積の増大に加え、微小ギャップの形成による効率的な光電場増強場の形成が期待できる。図7には、ポーラスアルミナにもとづいて作製を行った金属ナノ微粒子の三次元規則配列の例を示す。このような構造は、Alの陽極

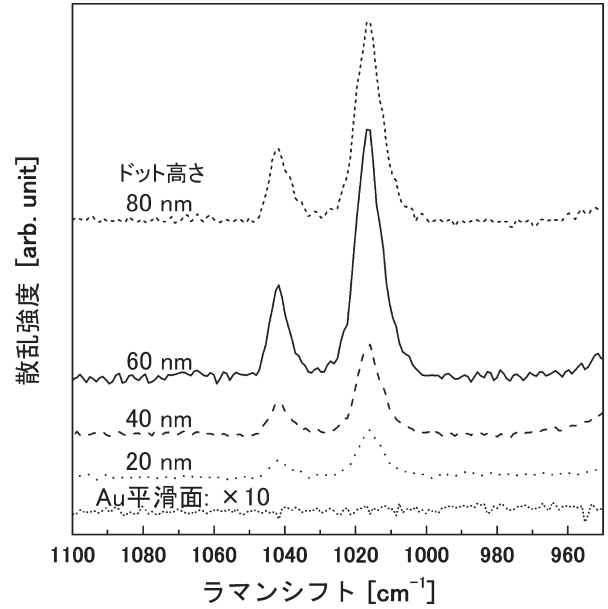


図6 高さの異なるAuドットアレイで得られたラマンスペクトル。

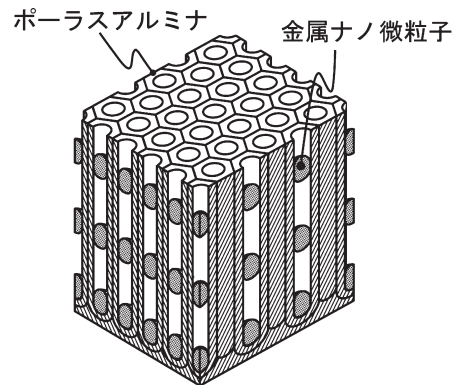


図7 金属ナノ微粒子の三次元規則配列構造の模式図。

酸化と細孔への電気化学的な金属析出を繰り返すことにより作製することができる(図8)<sup>17)</sup>。すなわち、Alを酸性電解液中で陽極酸化したのち、電解液を金属電析浴に替え、電気化学的に金属を細孔底部に析出させることにより金属微粒子を形成する。その後、再び化成浴に戻し再陽極酸化を行うことで、金属微粒子下部に孔を形成する。この際、化成液は、金属微粒子とアルミナの孔壁に存在する微細なギャップを介して浸透し、陽極酸化を進行させる。このプロセスを繰り返すことにより、金属微粒子がアルミナマトリクス内に規則配列した三次元周期構造を得ることができる。図9には、このようなプロセスで形成されたAuナノ微粒子の三次元規則配列の形成例を示す。図9の例では、直径約80 nmのAu微粒子が周期200 nmでアルミナマトリクス内に規則配列している。形成された金属微粒子

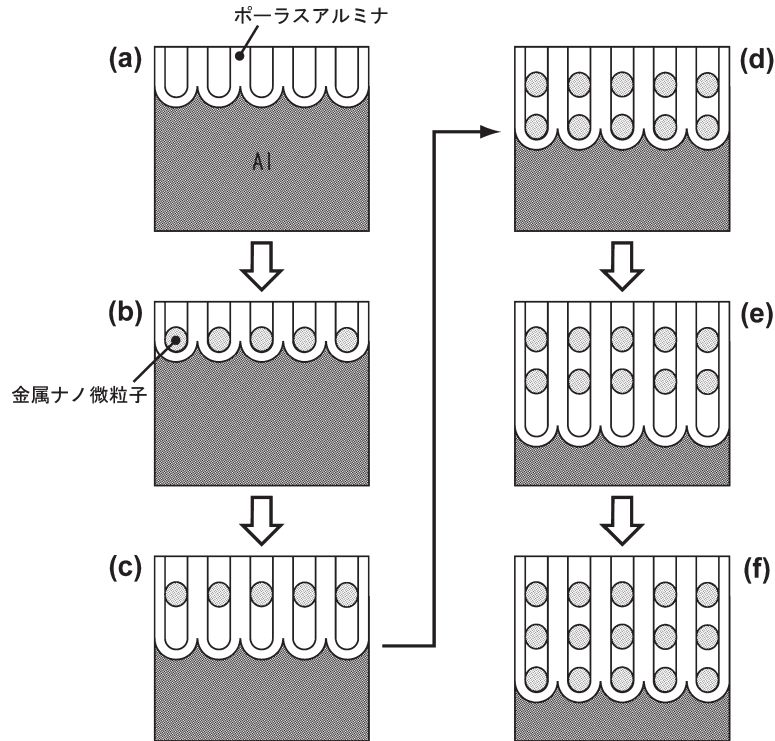


図8 金属ナノ微粒子の三次元規則配列構造の作製プロセス。

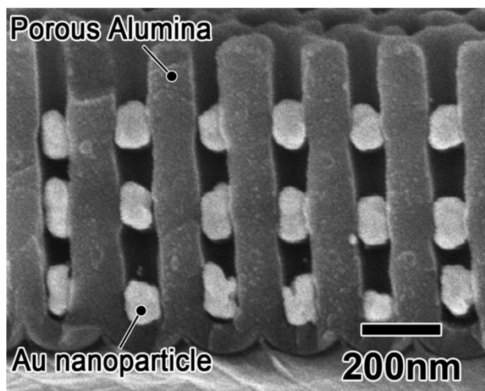


図9 Au ナノ微粒子の三次元規則配列構造体の断面 SEM 観察像。

の三次元規則配列は二次元規則配列と同様入射光電場強度の増強が可能であり、SERS 用基板への適用が可能である。図 10 には、ピリジンの SERS スペクトルの測定例を示すが、SERS 強度が Au 微粒子の層数にほぼ比例して増大している様子が観察される。このような信号の増大は、Au 微粒子層数の増大にともなう試料表面積の増大によるものと考えられる。

一方、金属微粒子層数を一定とし、金属間ギャップを変化させた場合にも SERS 強度の変化が観察される<sup>18)</sup>。本プロセスにおいては、金属充填後の再陽極酸化の時間を変

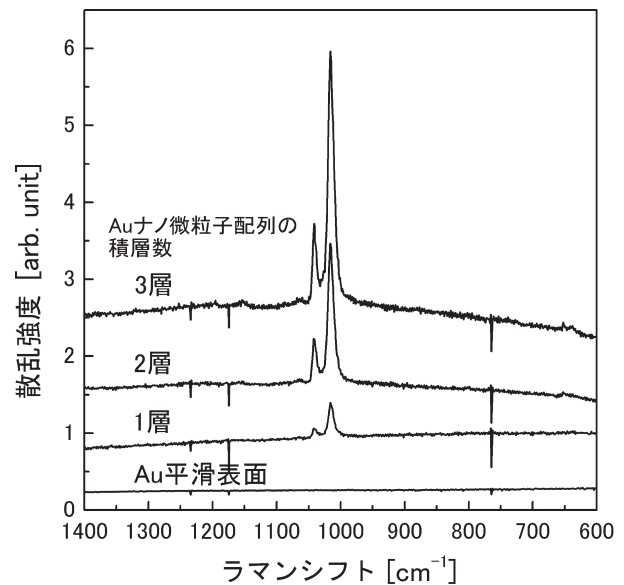


図 10 Au ナノ微粒子の三次元規則配列に吸着したピリジン分子の SERS スペクトルの測定結果。

えることにより金属微粒子の間隔を高精度に制御することができる。図 11 には、Au 微粒子のドット間距離を変化させた際の SERS スペクトルの測定例を示す。SERS 強度は、ギャップ間隔に強く依存し、ギャップ間距離の減少とともに増大している。このような SERS 強度のギャッ



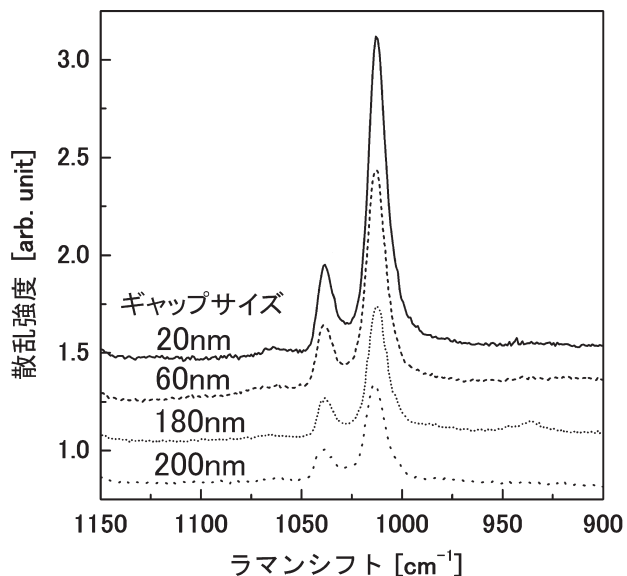


図 11 Au ナノ微粒子間のギャップサイズを変化させた際の SERS スペクトル。

ブ間距離依存性は、ギャップ間に形成される光電場強度がギャップ間の減少とともに増大することによるものと考えられることができる。図 12 には、時間領域有限差分法 (FDTD 法) にもとづいて計算された 2 つの Au 微粒子間に生じる光電場強度の例を示すが、ギャップ間隔の減少とともに、電場強度が増大する様子が観察され、SERS の測定結果と対応した結果となっている。これらの結果は、ナノ構造の精密制御により光電場強度の効率的な増大が可能であることを示しており、今後、より効率的な光電場増強場を構築するうえでの指針を与える結果といえる。

陽極酸化ポーラスアルミナの規則ナノ構造にもとづく光電場増強場の形成に関し紹介を行った。自己組織化プロセスにもとづけば、高精度に幾何学構造が制御されたナノ構造を低コストで形成可能であり、光電場増強場の用途を拡大するうえでも有用なアプローチとなることが期待される。本稿では、SERS 基板としての応用を中心に紹介したが、今後、大面積、高アスペクト比構造を容易に形成できるという特徴を生かし、さまざまな光電場増強系への適用が期待される。

## 文 献

- 1) 益田秀樹, 柳下 崇, 西尾和之: “アルミニウム酸化物のポーラス構造制御と応用”, 機能材料, 7月号 (2007) 6-12.
- 2) 益田秀樹: “陽極酸化ポーラスアルミナの機能化と応用展開”, まてりあ, 45 (2006) 172-177.
- 3) H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamimura, T. Morikawa, K. Matsumoto, T. Umada, H. Tamura, K.

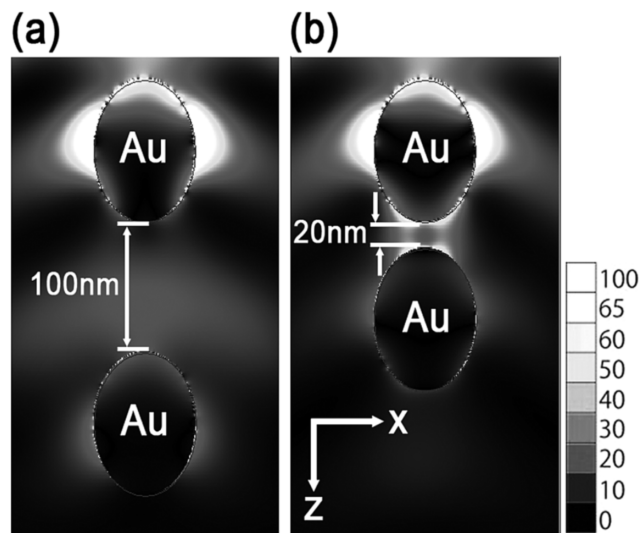


図 12 FDTD 法による Au ナノ微粒子間の光電場強度シミュレーション結果。金ナノ微粒子間のギャップサイズ: (a) 100 nm, (b) 20 nm。

- Nishio and H. Masuda: “Detecting dynamic signals of ideally ordered nanohole patterned disk media fabricated using nanoimprint lithography,” *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 022508.
- 4) F. Matsumoto, K. Nishio, T. Miyasaka and H. Masuda: “Ideally ordered high-density patterning of DNA on Au disk array fabricated using anodic porous alumina,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) L640-L643.
- 5) H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi and T. Tamamura: “Photonic crystal using anodic porous alumina,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L1403-L1405.
- 6) H. Masuda, M. Yamada, F. Matsumoto, S. Yokoyama, S. Mashiko, M. Nakao and K. Nishio: “Lasing from two-dimensional photonic crystal using anodic porous alumina,” *Adv. Mater.*, **18** (2006) 213-216.
- 7) T. Yanagishita, K. Nishio and H. Masuda: “Two-dimensional photonic crystal composed of ordered polymer nanopillar arrays with high aspect ratios using anodic porous alumina templates,” *Appl. Phys. Express*, **1** (2008) 012002.
- 8) H. Masuda and K. Fukuda: “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina,” *Science*, **268** (1995) 1466-1468.
- 9) K. Sugawa, T. Kawahara, T. Akiyama, M. Kobayashi, A. Takahara and S. Yamada: “Enhanced absorption and emission in a copper phthalocyanine-gold nanoparticle system assisted by localized surface plasmon,” *Chem. Lett.*, **38** (2009) 326-327.
- 10) J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith and S. Schultz: “Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires,” *Chem. Phys. Lett.*, **341** (2001) 1-6.
- 11) L. Sherry, R. Jin, C. Mirkin, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne: “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms,” *Nano Lett.*, **6** (2006) 2060-2065.
- 12) H. Masuda and M. Satoh: “Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) L126-L129.
- 13) F. Matsumoto, M. Ishikawa, K. Nishio and H. Masuda:

- “Optical properties of long-range-ordered, high-density gold nanodot arrays prepared using anodic porous alumina,” *Chem. Lett.*, **34** (2005) 508-509.
- 14) M. Fleischman, P. J. Hendra and A. J. McQuillan: “Raman spectra of pyridine adsorbed at silver electrode,” *Chem. Phys. Lett.*, **26** (1974) 163-166.
- 15) Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika, K. Ajito and K. Murakoshi: “Observation of a small number of molecules at a metal nanogap arrayed on a solid surface using surface-enhanced Raman scattering,” *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1658-1662.
- 16) T. Kondo, F. Matsumoto, K. Nishio and H. Masuda: “Surface-enhanced Raman scattering on ordered gold nanodot arrays prepared from anodic porous alumina mask,” *Chem. Lett.*, **37** (2008) 466-467.
- 17) T. Kondo, M. Tanji, K. Nishio and H. Masuda: “Cross-striped ordered arrays of Au nanoparticles in anodic porous alumina matrix,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** (2006) C189-C191.
- 18) T. Kondo, K. Nishio and H. Masuda: “Surface-enhanced Raman scattering in multilayered nanoparticles in anodic porous alumina matrix,” *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 032001.

(2009年5月21日受理)