# 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた金属ナノワイヤーの作製と光学特性

# Fabrication and optical property of metal nano dots using anodic pores alumina membrane

○鎌形優祐<sup>1</sup>, 阿久津里奈<sup>2</sup>, 青野孝重<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup> Y.Kamagata<sup>1</sup>, R.Akutsu<sup>2</sup>, T.Aono<sup>2</sup>, T.Watanabe<sup>3</sup>, Y.Takano<sup>3</sup>, K.Takase<sup>3</sup>

Abstract: We have fabricated metal (Ag) nano wires using anodic porous almina template and investigated their optical properties.

## 1. 研究背景

近年,温暖化現象の進行などから様々な自然エネ ルギーを電気エネルギーに変換する研究が精力的に 行なわれている.その中でも太陽光エネルギーの利 用はエネルギー変換効率が実用化レベルにあるシリ コン太陽電池の開発に後押しされ,大いに進められ ている.エネルギーの利用方法には光電変換と光熱 変換がある.主にソーラーパネルなどで利用されて いる光熱変換は,コストが高いというデメリットが ある.一方で光熱変換は比較的安価にエネルギーが 得られる利点がある.

そこで本研究では光熱変換に注目する.金属の大き さが光の波長より小さい場合,その金属内で分極が 生じるとともに,光の振動数に呼応して激しい分極 反転が起こり,これが熱へと変換される.このときの 光の吸収をプラズモン吸収と呼ぶ.一般に光の波長 より小さなサイズの金属はナノメートルレベルにな るので,このような微小金属は金属ナノ粒子と呼ば れる.プラズモン吸収の吸収波長は粒径に強く依存 するため,粒径を変化させることで,幅広い波長の光 を吸収することができる.

そこで本研究は、様々なサイズの金属ナノ粒子を 作製し、その吸収波長の変化を調べることを目的と する. なお,埋め込む金属には、強い光吸収の報告があ る銀を選択した.

### 2. 実験

本研究では規則配列した細孔を有し、細孔径を容 易に変えることができる陽極酸化ポーラスアルミナ (APA)をテンプレートとした. APA のナノ細孔中に電 解メッキ法により金属を埋め込むことで金属ナノ粒 子の作製を行なった.

Figure1 に試料の作製手順を示す.ポーラスアルミナ の作製には 2step 陽極酸化法を用いた.シュウ酸溶液 (0.3M)を用いて 1st step 陽極酸化を 20 時間行った後, (Figure 1 (a)), 1st step 陽極酸化で成長した APA をクロ ム酸リン酸混合溶液を用いてエッチングし(Figure 1(b)) 再度 1st step 陽極酸化と同じ条件で2度目の陽 極酸化を3時間行なうことで規則的なナノホールを 持った APA を作製することができる (Figure1(c)). APAのナノホール底部には, Figure1(c) に示すように バリア層が存在し,これを除去しなければ,メッキを 行なうことができない.このため電圧降下処理およ びリン酸溶液によるエッチング処理(PW 処理)を8分 行い,バリア層を除去した(Figure 1(d),(e))後,電解メ ッキ法による銀の埋め込みを行なった(Figure 1(f)).メ ッキ液にはプレシャスファブ Ag4710 基本液(田中貴 金属)を使用した.作製した試料の評価には,走査型電 子顕微鏡 (FE-SEM) 観察と,拡散反射測定を用いた.



(e) After chemical etching

(f) After Electroplating

### Figure1. Fabrication processes of Ag nano wires



Figure2. SEM image of APA (Sample 1)



Figure3. SEM image of APA (Sample 2)

3. 実験結果

直流電圧1Vを10分印加後、電圧を2Vに変え、再 度メッキを 5 分間印加した試料 (Sample1)の SEM 像 を Figure2 に示す. 図から銀の埋め込みができている のが確認できる. 直径は約 75 nm,長さは最短 3 μm, 最長 12.5 µm であった. 直流電圧 2 V を 10 分印加した 試料(Sample2)の SEM 像を Figure3 に示す. 直径約 60 nm, 長さは最短 3.5 µm, 最長 11 µm であった. 両者と も埋め込みにばらつきがあり、これは、バリア層の除 去が上手くいかなかったために、均一にメッキされ なかったと考えられる.Figure4に拡散反射測定結果を 示す. 拡散反射の標準サンプルには PW 処理を 8 分行 った試料を用いた. 銀板の反射率は 320 nm 付近で局 地的に低下している. 文献によるとバルク状態の銀 は約 320 nm 付近で強い光吸収が報告されており、こ れはプラズモン由来の吸収であると考えられる. ニ ッケル板では, 270 nm 付近で大きな反射が見られた. 銀メッキ,ニッケルメッキ試料の反射率はどちらも 約 300~700 nm の広い領域で低下している. 銀ナノ粒 子で報告されている 400 nm 近傍の光吸収は、ナノワ イヤーでは観測されなかった.

当日は,径を変化させた銀ナノワイヤーを作製し, 拡散反射測定を行った結果を報告する.



Figure4. Diffusive reflectance measurement of Ag nano wires

4. 参考文献[1] 岡本隆之・梶川浩太郎:「プラズモニクス-基礎と応用-」2010年10月1日