

## ＜研究紹介・自己紹介＞

### 研究項目 A02: 計画研究才

「共振型 3次元メタマテリアルの作製と機能」

研究分担者 藤川 茂紀 (九州大学)

#### 【自己紹介と研究紹介】

1999年まで九州大学 国武豊喜先生の研究室で分子認識と界面を活用した分子の自己組織化を行っていました。学位取得後は、分子認識に関する研究をより発展したいと思い、学位を取得後、1年ほど日本学術振興会特別研究員としてYale大学でタンパク質表面の精密認識に関する研究を行いました。これらの研究を通じて「界面」と「ナノサイズ効果」ということに関して、徐々に研究興味が移ってまいりました。国武先生が、理化学研究所のフロンティア研究システムで立ち上げられた、研究プログラムに参加する機会を得て、再度国武先生のところで、研究を再開することとなりました。その時は、「固体表面上で金属酸化物重縮合反応（いわゆるゾルゲル反応）による酸化物ナノ膜の作製と機能化」に関する研究に着手しました。有機合成化学の領域では、1990年代から「固相合成法(Solid phase synthesis)」という手法が注目され、様々な有機化合物が合成されていました。我々は、金属アルコキシドと呼ばれる有機金属化合物の溶液に、固体基板を浸漬するだけで、基板表面に均一な酸化物ナノ膜を形成する手法を開発し、それをさらに発展させて、様々な機能性ナノ膜の作製を行いました。特に私は、様々な形状をナノ膜に“コピー”（ナノコピー）し、ナノ膜の立体化に関して研究を行っていました。これによって、DNA分子からフォトリソグラフィまで様々なサイズ領域で対象の構造をナノ膜形状にコピーし、ワイヤー、チューブや中空シェル、矩形チューブなど、立体的な形状を持つナノ膜が作製してきました（図1）。<sup>1</sup>

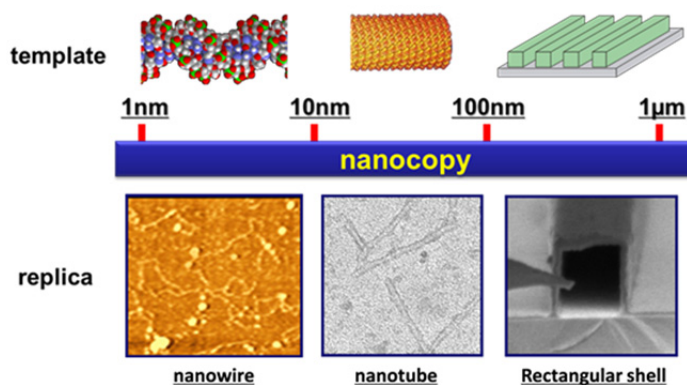


図1. ナノコピーによって作成された様々な形状を持つナノ膜

ここで作製した矩形チューブ形状を電子顕微鏡で観察している際、ふと「この天面部を選択的に除去できれば、膜厚が線幅となるような細線構造が形成できるなあ」ということを思いつきました (図 2a)。そこで理化学研究所の大谷義近先生がお持ちであった Ar イオンエッチング装置を借りて、異方的エッチング処理を行ったところ、狙った通りに天面を選択除去することができました。また驚くべきことに、その線幅はわずか 30nm~40nm 程度しかないのに、高さが 500nm 近くもある、「背高のフィン」形状でした。一般的に線幅が狭く、高さが高くとパターンが倒れてしまいますが、そのようなパターン倒れ現象は見られず、まっすぐ立ったフィンを電子顕微鏡で観察した時は、驚きを隠せませんでした。その後、薄膜作製条件やエッチング方法、条件を最適化し、線幅 20nm を下回る 19nm で高さ 400nm にもなる、フィンの大面積アレイ作製に成功しました (図 2b)。<sup>2</sup>その後このプロセスをベースに単純な直線状フィン構造からシリンダー構造の作製、あるいはナノ膜コーティングを上手に繰り返して、フィンやシリンダー構造の多重化、材料の多様化など、この手法の適用可能性を拡張してまいりました。

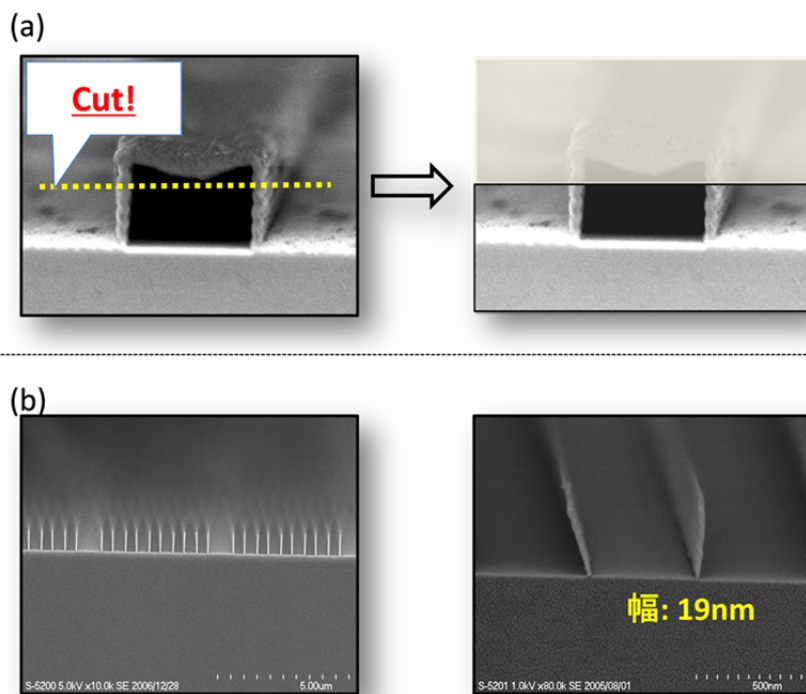


図1. ナノ膜と選択エッチングで作製されたナノフィン構造  
(a) きっかけとなったSEM, (b)実際に作製されたナノフィンアレイ



ここ数年は材料として貴金属に着目し、このようなフィン構造の機能化や物性評価を行ってきました。私は基本的に化学屋ですので、物理的な知見や経験はほとんどありませんでした。従って、当初は単純に電気特性などを評価しておりました。ちょうどその頃、金属ナノ構造体はその構造体に応じて特異な光学特性を示すということが、我々のような光物理を専門としていない研究者にも広く認知され始めたこともあって、我々も作製したフィンベースの金属ナノ構造の光学特性評価を手探りで開始しました。またそれと同時期に、「少し変わった手法で金属ナノ構造を大面積で作製している人」として、当時理化学研究所でチームリーダーをされていた石原照也先生（現 東北大学教授）に声をかけていただき、理化学研究所で2006年に開催された、第2回理研シンポジウム「電磁メタマテリアル」で研究発表をさせていただきました。これが、金属ナノ構造体の光学特性評価を進めるきっかけの一つとなりました。また私の大学時代に隣の研究室に在籍していた武安伸幸さん（現大阪大学 フォトニクス先端融合研究センター 特任講師）が、理化学研究所の河田聡研究室に在籍されており、偶然に顔を合わせていろいろと教えてもらいました。武安先生を通じて田中拓男先生と接点ができ始めたのもその頃です。この当時、当チームに参画した久保若奈研究員（現 理化学研究所 田中メタマテリアル研究室 基礎科学特別研究員、JST-さきがけ研究員）がいろいろな試行錯誤を繰り返し、金からなる二重ナノピラー構造を使ったプラズモンセンサーの研究を展開し、一つの論文としてまとめることができました。<sup>3</sup>

現在は計画研究班で、金属ナノ構造体の大面積作製という観点から、この新学術領域研究に寄与したいと思っております。現在は、自分の学生時代のバックグラウンドに近い、より化学的な手法で金属ナノ構造体アレイの大面積作製を行い、その光学特性評価や応用展開を進めようと日々努力しています。この新学術領域では光物理を専門とする先生方が数多く参画されております。このような先生方とより深く連携し、作製と物性評価、そして大面積作製可能という特徴を活用した応用への検討について、皆様と密接に協力して進めてまいりたいと思います。何卒宜しくお願い申し上げます。

#### 【参考文献】

1. 藤川茂紀, 国武豊喜, *未来材料* **2007**, 3(8), 20-27
2. S. Fujikawa, R. Takaki, T. Kunitake, *Langmuir* **2006**, 22, 21, 9057-9061
3. W. Kubo, S. Fujikawa, *NanoLett.* **2011**, 11(1), 8-15.