

# フィッシュネット形状に加工した 霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの光学特性解析

## Frost Column-like CNT Forest Metamaterials: Fabrication Processes of Nano-Fishnet Structures and Their Optical Properties

1205072 宮地 弘樹 (先進エネルギーナノ材料研究室)  
(指導教員 古田 寛 准教授)

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は優れた電子・光特性や自己組織化による成長プロセスからメタマテリアルへの応用材料として期待されている[1, 2]。光の波長以下のスケールで微細周期構造を作製した垂直配向 CNT メタマテリアルの光吸収の増大[2]が報告されており、今後応用展開が期待される分野の一つである。2008年には Kondo らにより浮遊したグラフェンが CNT の柱に支えられて浮遊した霜柱状 CNT フォレスト[3]が発見され、CNT デバイスのさらなる設計と応用の可能性を秘めた材料として注目を集めた。この霜柱状 CNT フォレストはユニークな中空構造を 1 ステップの CVD プロセスで合成できることから CNT メタマテリアルの作製の新たなアプローチとなる可能性を秘めている。しかし、従来霜柱状 CNT フォレストを光学材料に応用した試みは、調べる限り報告は無く、基礎的な光学特性の解明と加工プロセスに関する報告が十分に行われていない。本論文ではメタマテリアル応用に向けた霜柱状 CNT フォレストのフィッシュネット構造を作製し、赤外反射率及び透過率の評価によりメタマテリアル特性を検証し報告する。

### 2. 実験条件

DC マグネトロンスパッタリング法により熱酸化膜(t 100 nm) 付き Si 基板の上に Co 触媒(t 4 nm)を堆積した。Co 触媒堆積後、FIB を使用し加速電圧 30kV の Ga イオンを照射して触媒基板のエッチングを行い、500nm の細線と 300nm のホールから構成されるフィッシュネット構造を設計・作製した。霜柱状 CNT フォレストの合成[4]は熱 CVD 法を用いて行い 800°C に昇温した石英管へ炭素源として C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 10 sccm を導入し合成した。得られた試料は電子顕微鏡(FE-SEM, Hitachi SU8020)で構造を観察した。赤外特性の評価は赤外線顕微鏡(JASCO IRTRON IRT-30, 大阪大学)と FTIR 分光器 (FTIR JASCO FT/IR 660 PLUS, 大阪大学)で構成された顕微 FTIR を用いて直径 28μm のスポット径を有する赤外光を試料上面から垂直に照射しパターンニング処理を行った霜柱状 CNT フォレストの赤外反射率及び透過率を測定した。図 1 に各プロセスの概略図を示す。

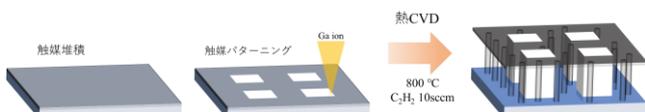


図 1 触媒パターンニング及び霜柱状 CNT フォレストの合成プロセス

### 3. 結果と考察

触媒エッチングと CVD 合成の結果、最表面のグラファイト膜が CNT によって支えられた高さ約 13 μm の霜柱状 CNT フォレストが得られた。図 2(a), (b)挿入図は霜柱状 CNT フォレスト最表面の SEM 像を示している。エッチングを行っていない領域では CNT 最表面のグラファイト膜は連続していたが、エッチング処理を施した領域では開口部を有するフィッシュネット構造が得られた。顕微 FTIR を用いて得られた赤外反射率と透過率を図 2 に示す。フィッシュネット構造の導入によって赤外反射率が低下し、赤外透過率も同様に低下する傾向が得られた。CNT は水平方向からの光入射に対して、電界の偏波方向が一致する時にアンテナのように作用する為に強い光学応答を示す[5]。試料最表面に作成された開口部での

光回折は CNT に斜め入射する回折光を増加させ、結果として CNT 層での光路の増加と強い光学応答によって光散乱や回折が増大した結果、光吸収が増加したと考えた。

### 4. まとめ

FIB プロセスによる霜柱状 CNT フォレストを用いたフィッシュネット加工を実証し、赤外反射率及び透過率の評価を行った。フィッシュネット構造の導入によって光反射率と光透過率の現象が観測され、霜柱状 CNT フォレストのパターンニングによって光吸収が増加する事が観測された。ユニークな中空構造と設計されたパターンを有する霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの実現は CNT 材料を用いたデバイス設計の幅を広げ、テラヘルツ領域での光検出や光学フィルタ等、新規 CNT 光学デバイスへの応用が期待される。

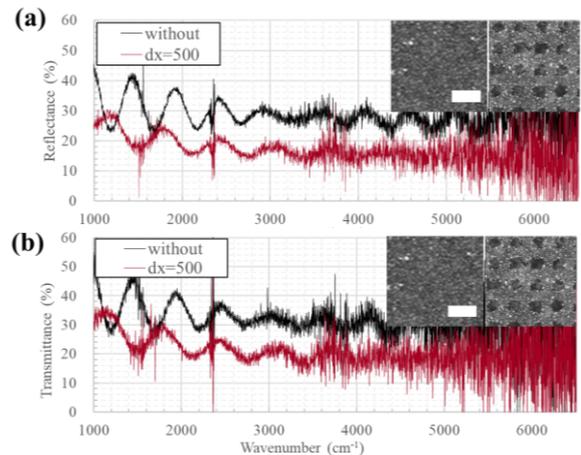


図 2 霜柱状 CNT フォレストの赤外特性。(a)反射率 (b)透過率。挿入図は試料の表面電子顕微鏡像、スケールバーは 1μm を示す[6]

### 謝辞

本研究の一部は JSPS KAKEN 課題番号 24560050 及び 17K06205(代表者: 古田 寛)の一部として行われた。顕微 FTIR 測定及び試料構造解析にあたり中嶋 誠教授(大阪大学)、高野恵介助教(大阪大学、現 信州大学)、河野日出夫教授(高知工科大学 環境理工学群)よりご支援いただきました。心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1] A. E. Nikolaenko, F. De Angelis, S. A. Boden, N. Papisimakis, P. Ashburn, E. Di Fabrizio, and N. I. Zheludev, "Carbon nanotubes in a photonic metamaterial," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 15, pp. 3–6, 2010.
- [2] A. Pander, K. Takano, A. Hatta, M. Nakajima, and H. Furuta, "The influence of the inner structure of CNT forest metamaterials in the infrared regime," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 80, no. June, pp. 99–107, 2017.
- [3] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, "Self-organization of novel carbon composite structure: Graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes" *Appl. Phys. Express*, vol. 1, no. 7, pp. 0740031–0740033, 2008.
- [4] 宗保 憲弥 "Co 合金触媒を用いた CNT 合成" 2016 年度 応用物理学会中国四国支部学術講演会 講演予稿集 pp. 143
- [5] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama, "Polarization dependent optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes and methodology for the evaluation of their morphology," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 13, pp. 2664–2676, 2005.
- [6] H. Miyaji, A. Pander, K. Takano, H. Kohno, A. Hatta, M. Nakajima, and H. Furuta, "Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamaterial applications", *Diamond and related materials*. vol. 83, pp. 196–203, March 2018