

## 金ナノ粒子プラズモン共鳴吸収による光過熱を用いた 高分子薄膜のサブ波長ナノホール加工

(北大院総化<sup>1</sup>, 京都工繊大<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>)

○村岡景太<sup>1</sup>, 東海林竜也<sup>1</sup>, 山田和志<sup>2</sup>, 喜多村 昇<sup>1</sup>, 坪井泰之<sup>1, 3</sup>

### 【緒言】

近年、半導体ウエハ精密加工、さらには電子・光デバイスの微細加工といったマイクロ・ナノスケールにおける固体材料のレーザー加工が大きな注目を集めている。レーザーの空間分解能を向上させることで、更なる微細加工が可能となり、より高密度な記録装置などへの応用が期待されるため、様々な方法によって研究が進められている。しかし、この際光の回折限界の制約によって加工の空間分解能が制限されてしまう点がクリアすべき課題の一つである。

我々は最近、光の回折限界を超える加工の方法論として、より簡便な手法で直径 100 nm 以下のナノホールを形成することに成功した<sup>[1]</sup>。この手法は高分子薄膜に埋め込んだ球形金ナノ粒子が、波長 532 nm ナノ秒パルス光照射によりプラズモン共鳴励起を経て光過熱状態になり、爆発的蒸発を起こすことを利用している (Fig.1)。本研究ではナノホールの密度、大きさや形状、位置選択的な加工の制御方法の確立、さらにはメカニズムの解明を目指した。

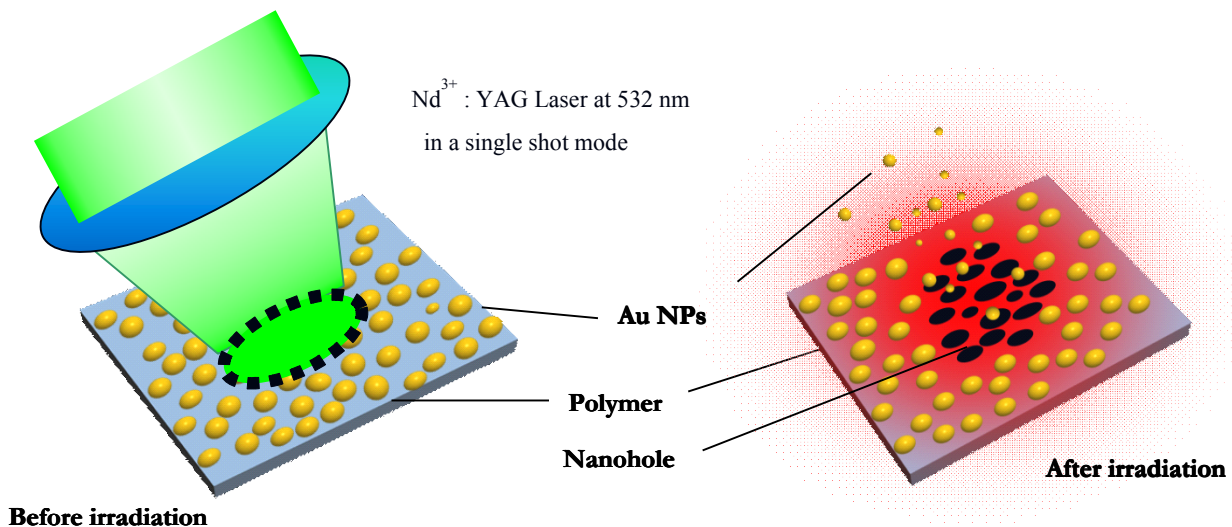


Fig.1 Schematic illustration of the concept of the present technique

### 【実験】

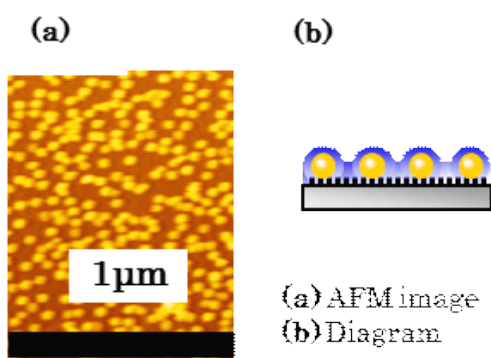
3-アミノプロピルトリエトキシシランの自己組織化膜 (SAM) を使い、金ナノ粒子 ( $d \sim 30$  nm) をスライドガラス上に化学固定した<sup>[2]</sup>。金ナノ粒子の固定密度は、金ナノコロイド水溶液の浸漬時間、濃度を変化させることにより制御可能であった。その後、この基板にポリメタクリル酸メチル薄膜 (膜厚 $\sim 20$  nm) をスピコートし、532 nm ナノ秒パルスレーザー光をシングルショットで照射した後、薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて解析した。

### 【結果・考察】

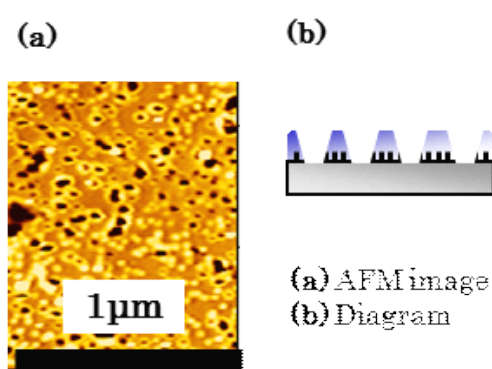
**Fig. 2 (a)** はレーザー照射前の試料基板のAFM像であり、金ナノ粒子が凝集することなく固定されたのが確認できる。この基板に対して、レーザー強度  $400 \text{ mJ/cm}^2$  で照射を行ったところ、**Fig. 3 (a)** のような直径  $100 \text{ nm}$  以下のナノホールからなる多孔質膜を作製できた。この多孔質膜のナノホールの密度は  $100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  であった。さらに、同基板に対し、レーザー強度  $600 \text{ mJ/cm}^2$  で照射を行った場合、**Fig. 4** に示したように  $120 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  という高密度にナノホールを有する高分子薄膜を得ることができた。このことからレーザー強度を変化させることで、ナノホール密度の制御が可能であることがわかった。また、ナノホールの深さはレーザー強度を変えた場合も一定であり、**Fig. 3 (b)** のように高分子薄膜の膜厚 ( $20 \text{ nm}$ ) と一致し、薄膜を貫通していることがわかった。一方、興味深いことに形成されたナノホールの平均直径はレーザー強度の増加に伴い、 $150 \text{ nm}$  から  $50 \text{ nm}$  へと小さくなることがわかった(**Fig. 4**)。この時、ナノホールの直径は金ナノ粒子よりも大きい、これは金ナノ粒子が光過熱によって爆発的蒸発する際の熱拡散の寄与と考えられる。実験から得られたナノホールの直径はPMMAにおける熱拡散帳  $L = (k\tau)^{1/2}$  を考慮するとよく説明できた。さらに本発表では大きさだけでなく、応用としてナノホールの形状・位置制御についても検討した。

### 【謝辞】

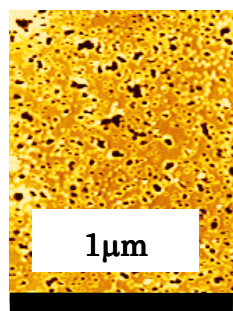
本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。



**Fig. 2** A substrate before irradiation



**Fig. 3** A substrate after irradiation  $532 \text{ nm}$  YAG Singleshot ( $400 \text{ mJ/cm}^2$ )



**Fig. 4** A substrate after irradiation  $532 \text{ nm}$  YAG Singleshot ( $600 \text{ mJ/cm}^2$ )

[1]. K Yamada, T Itoh, and Y Tsuboi, Appl. Phys. Express (2008) 087001

[2]. Y Tsuboi., R Shimizu., T Shoji., N. Kitamura. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), pp 12623–12627