

2P031

レーザー加工による金属マイクロ構造体の作製とその光学特性の究明

(早大院先進) ○ 平野祐樹, 井村考平

Laser fabrication and optical characterization of plasmonic nanostructures

(Waseda University) ○ Yuki Hirano, Kohei Imura

【序】サブ波長サイズの貴金属構造体は、プラズモン共鳴によりバルクとは異なる光学特性を示すことから、光反応場や光電変換などへの応用が期待されている。プラズモンの特性は、構造体のサイズや形状に依存し、これを簡便かつ自在に加工する技術が求められている。サブ波長構造体の作製法として、化学合成手法、電子線リソグラフィ（EBL）法、そしてこれら両方を組み合わせる手法がある。化学合成法は、結晶性の高い欠陥の少ない構造体を作製できるが、形状制御が容易でない。一方、EBL法は、形状制御が容易であるが、大型で高価な装置が必要となる。レーザー加工法は、EBL法と比べて加工精度が劣るものの、比較的小型な装置で柔軟な加工が可能である。本研究では、レーザー加工によりマイクロ構造体を作製し、これをテンプレートとして化学合成した球形コロイド粒子を自己組織化して構造体を作製する方法を構築した。また、作製した構造体の光学特性を顕微分光手法および電磁気学シミュレーションにより究明した。

【実験】貴金属マイクロ構造体は、ガラス基板上に蒸着した金属膜に、連続発振レーザー光を照射して作製した。高精度かつ柔軟な加工を実現するために、自作の光学顕微鏡を用い、これにチタンサファイヤレーザー（波長 800 nm）を組み合わせ用いた。レーザー光のスポット径を数 μm 程度に絞り、レーザーの露光時間、光強度を調整して、金属薄膜上にマイクロ構造体を作製した。また、レーザー加工を行う前後に基板を化学的に修飾することで、ガラス基板に金ナノ粒子が化学的に吸着できるようにした。基板の表面処理は、超音波洗浄処理したガラス基板を 2wt.% poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) (PDDA) 中で 30 秒間浸漬後、純水ですすぎ、大気雰囲気下で乾燥した。基板上に金薄膜（35 nm）を蒸着し、10 mM 1-dodecanethiol / ethanol 溶液中で 20 秒間浸漬後、エタノールですすぎ、大気雰囲気下で乾燥した。レーザー加工後の基板に 100 nm 金球形コロイド粒子を滴下し、ホットプレート（30°C）上で乾燥することで、加工部に金ナノ粒子の集合構造を作製した。最後に、スコッチテープを用いて金薄膜部位を剥離して金ナノ粒子の集合構造体を得た。

構造体の形状は、走査電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）を用いて評価した。また、光学特性は、顕微分光測定により評価した。

【結果と考察】図 1 (a) に、レーザー加工により金薄膜に作製したホール構造体の AFM 像を示す。図中の明部と暗部は、それぞれ隆起部分とホール部分に相当する。AFM 像の解析から、隆起部分は高さ約 150 nm、幅約 200 nm、ホール部分は直径 1.5 μm であることが明らかとなった。ホール径は、光の回折限界から見積もられるレーザースポット径と同程度であることから、光照射部分のみが加工されていると考えられる。ホール部分では、膜厚分高さが低くなっており、ガラス基板がむき出しになっていると推測される。隆起部分の体積とホール内部の体積が概ね一致すること、図 1 (b) より照射光強度の閾値（赤破線）があり、構造

体の面積が照射光強度に比例することなどから、ホール構造体が金の熔融プロセスを経て作製されたと推測される。同様のレーザー加工を銀薄膜とアルミニウム薄膜に対して行い、加工面積が照射光強度に比例することも明らかとした。

図 2 (a,b) に、作製したマイクロホール構造と球形金ナノ粒子集合体の SEM 像をそれぞれ示す。図 2 (a) から、球形金ナノ粒子がホール構造の内部にほぼ選択的に集積していることがわかる。ホール内部では、ガラス基板が剥きだしとなり、基板表面の PDDA と球形金ナノ粒子間に静電引力が働くために化学選択的にホール内に球形金ナノ粒子が集積化したと推測される。集積構造体の外径は、ホールの内径と概ね一致する。ホール径の調整により、集合構造の外径を制御できることが明らかとなっている。

図 3 に、金ホール構造、金ホール—金ナノ粒子集合構造、金ナノ粒子集合構造の暗視野散乱スペクトルを示す。ここで、散乱スペクトルは、ガラス基板上での散乱強度を I_0 、構造体での散乱光強度を I として、 I/I_0 より評価した。金ホール構造、金ホール—金ナノ粒子集合構造の散乱スペクトルは、波長 540 nm 近傍にピークを示す。これらのスペクトルは、波長 650 nm 近傍で顕著な違いを示し、金ナノ粒子集合構造は長波長側で散乱強度が大きくなることが推測される。球形金ナノ粒子集合体において観測した散乱スペクトルは、波長 700 nm 近傍にピークを示し、さらに長波長側でも散乱強度が増大する。金ナノ粒子二量体は、近赤外域にプラズモン共鳴を示すことから、集合体において観測された共鳴構造もプラズモン共鳴に起因すると推測される。

レーザー加工法と自己組織化を組み合わせることで、金ナノ粒子集合構造の作製法を構築した。作製した構造の散乱スペクトルは、プラズモン共鳴に起因する共鳴帯を近赤外域に示す。プラズモン共鳴は、光増強場効果を示すことから、集合構造は増強光反応場としての応用が期待される。

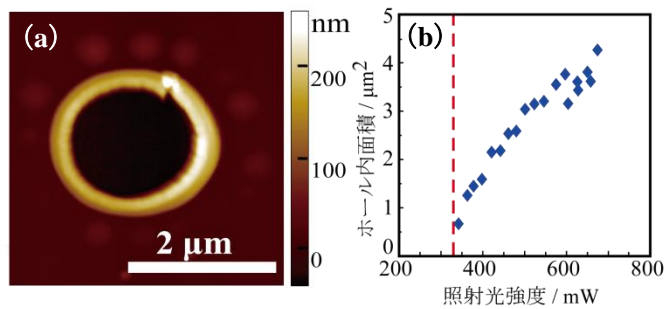


図 1. (a) 作製したホール構造体の AFM 像。(b) レーザー加工により生成するホール内面積の光強度依存性。

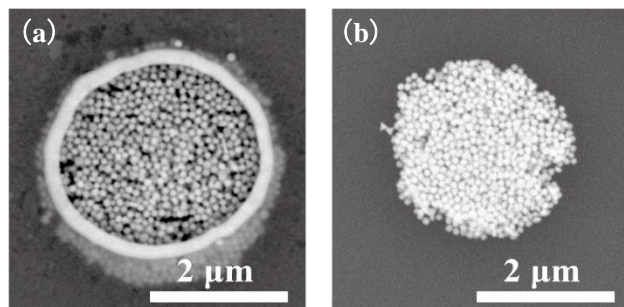


図 2. 作製した構造体の SEM 像 (a) 金ホール—金ナノ粒子集合構造, (b) 金ナノ粒子集合構造。

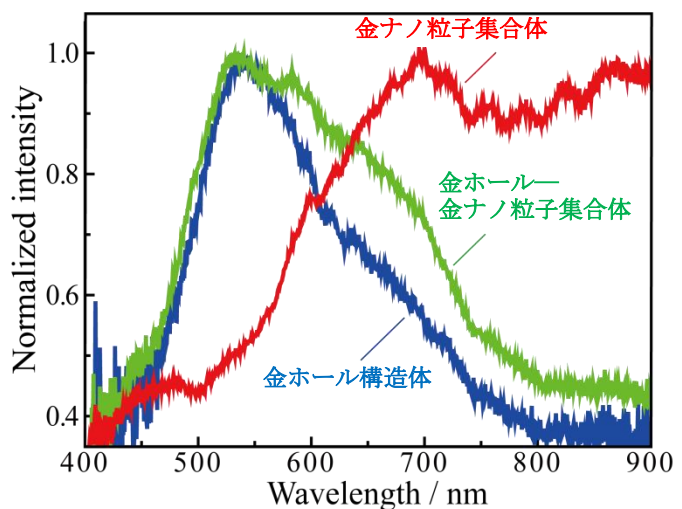


図 3. 作製した構造体の散乱スペクトル。青：金ホール構造，緑：金ホール—金ナノ粒子集合構造，赤：金ナノ粒子集合構造。