

## 電子線・紫外線照射ポリスチレンマイクロ構造体の光学特性の究明

早大院先進理工  
○香村惟夫, 井村考平

### Optical properties of chemically transformed polystyrene microstructures by electron beam and ultraviolet light irradiation

○Yoshio Kamura and Kohei Imura  
*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan*

**【Abstract】** Polystyrene (PS) is often used as resist films and colloid particles in the field of photonics. In general, PS is a non-luminescent in visible region. However, by chemically transforming the PS, visible luminescent properties can be induced. To chemically transform, the PS was irradiated by electron beam/ultraviolet light. We studied optical properties of the chemically transformed polystyrene nanospheres assembly by cathodoluminescence and conventional spectroscopic methods. We revealed that the ultraviolet light irradiated PS showed visible luminescence by one-photon excitation. On the other hand, we found that the electron beam irradiated PS showed visible luminescence only by two-photon excitation of near-infrared pulses but not by an ultraviolet light. By using this optical transformation technique, we demonstrated to control optical properties of the PS nanospheres assembly.

**【序】** ポリスチレン (PS) は、フォトニクス分野においてしばしばレジスト膜やコロイド粒子として利用される。PS に電子線や紫外線を照射すると、ラジカル反応や光酸化反応が誘起され、従来とは異なる光学特性を発現することが可能である。紫外線照射では、PS 上において大面積に反応を進行させることが可能である一方、電子線照射では、光に比べ微小な照射スポットを達成するため、ナノスケールでの化学変性が可能である。したがって、両者の化学変性手法を使い分けることで、反応領域のサイズ制御が可能である。本研究では、紫外線および電子線を照射した PS マイクロ構造体の光学特性を究明するとともに、これを利用した PS 球の二次元結晶の光学特性の制御を目的とした。

**【実験】** PS 球の自己集合体は、ガラス基板上に PS 球 (直径: 500 nm) を展開させて作製した。次に、自己集合体に電子線またはキセノンランプを照射し化学的に変性させた。試料の光学特性は、カソードルミネッセンス (CL) 測定および一光子・二光子発光測定により評価した。一光子発光測定では、紫外線 (励起波長: 263, 375 nm) を光源として用いた。一方、二光子発光測定では、モードロックチタンサファイアレーザー (中心波長: 800 ~ 820 nm, パルス幅: < 60 fs) を光源として用いた。さらに、ハロゲンランプを光源とした透過測定により、化学変性前後の PS 球の二次元結晶の光学特性を評価した。

**【結果と考察】** 図 1 に、ガラス基板上に作製した PS 球自己集合体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。図から、自己集合体は数十 $\mu\text{m}$  以上の領域に生成していることがわかる。この試料に電子線を照射し、CL を測定した。CL スペクトルは、紫外域と可視域にブロードなピークを示す。紫外域の発光は、PS の発色団であるフェニル基

のエキシマー発光に帰属される。この発光は電子線照射時間とともに減少する一方、あらたに可視域に発光が観測された。可視域の発光は、通常 PS からは観測されないため、電子線照射により生成した PS の反応生成物由来であると推定される。図 2 に、電子線照射した PS の二光子励起発光スペクトルを示す。発光スペクトルには、CL スペクトルに類似した発光バンドが可視域に観測される。しかし、この可視域の発光バンドは、紫外光源による一光子励起発光測定では観測されない。したがって、可視域の発光は、一光子励起禁制・二光子励起許容な状態からの発光、つまり反応生成物の励起状態の対称性を反映している。

次に、紫外線照射した PS 球自己集合体の光学特性について述べる。紫外線照射した PS 球自己集合体の一光子励起発光スペクトルでは、電子線照射したサンプルとは異なり、可視域にブロードな発光バンドを示した。試料の赤外吸収スペクトルにはカルボニル基に起因したピークが新たに観測された。したがって、紫外線照射した PS にはカルボニル基が結合しており、これが発光種となっていると考えられる [1]。

紫外線や電子線を利用した化学変性の応用として、PS 球結晶の光学特性の制御を行った。図 3 に、電子線のドーズ量を変化させて測定した PS 球自己集合体の透過スペクトルを示す。透過スペクトルには、試料のキャビティモードに由来するスペクトルディップが観測される。ディップの波長は、電子線のドーズ量の増加とともに長波長シフトすることが明らかとなった。また、電子線のドーズ量に対してディップ波長の変化をプロットすると、概ね線形の比例関係があることが明らかとなった。これらの結果は、電子線のドーズ量の増加にともない、PS の化学反応が進行し、試料の屈折率が変化していることを示す。以上のとおり、本化学変性手法により、PS 球の二次元結晶の光学特性を制御することに成功した。

### 【参考文献】

[1] E. Kim, *et. al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 3253 (2013).

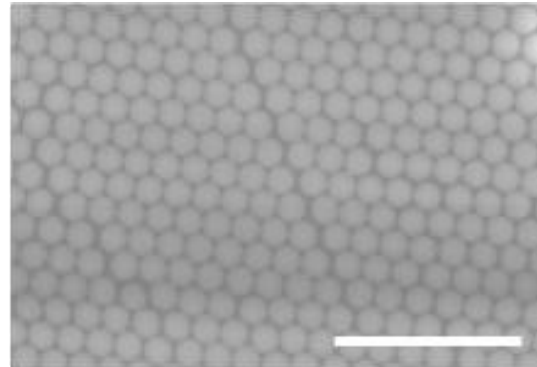


Figure 1. A scanning electron micrograph of the polystyrene nanospheres assembly. Scale bar is 3  $\mu\text{m}$ .

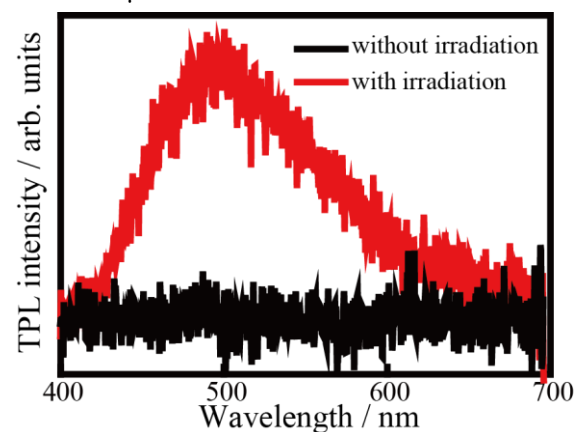


Figure 2. Two photon luminescence spectrum of electron beam irradiated polystyrene nanospheres assembly.

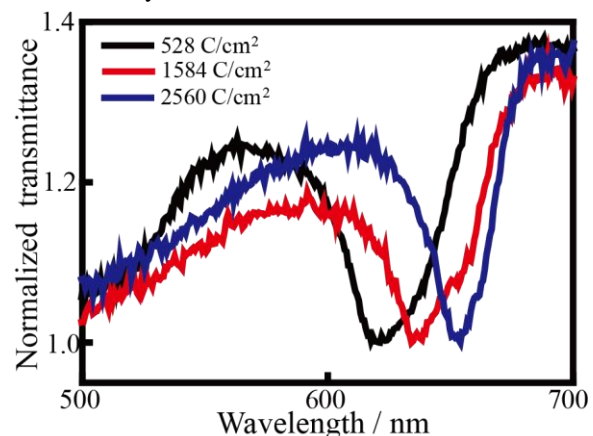


Figure 3. Transmission spectrum of polystyrene nanospheres assembly prepared with various electron beam irradiation.