

深紫外局在表面プラズモンの実現と制御

田口敦清¹⁾, 齊藤結花²⁾, 河田聡^{1),2)}

(1) 近接場ナノフォトニクス研究チーム

(2) 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻および理研阪大ナノフォトニクス共同研究室

金属ナノ構造の局在表面プラズモン (LSPR: localized surface plasmon resonance) のエネルギー (波長) は、金属の誘電関数およびナノ構造のサイズ、形状で決まる。アルミニウム (Al) のプラズマ周波数は波長 140nm の深紫外にあるため、Al は深紫外までプラズモニックな性質を示す。本研究では、Al ナノ構造のサイズを極限まで微細化することで、Al ナノ構造の LSPR を近紫外から深紫外にわたり制御する技術を確認した。具体的には、Al ナノ構造を大規模製造できるナノスフェアリソグラフィー (NSL) をベースに、マスクをマイクロウェーブ加熱によって変形させることで、Al ナノ構造サイズの大幅な縮小を実現した。この方法を用いることにより、高価なナノリソグラフィ装置を用いることなく、深紫外 LSPR を簡便に実現できるようになる。また、作製される深紫外 LSPR 基板は表面増強ラマン散乱やバイオ化学センサーに応用することができる。

通常の NSL 法では、ポリスチレン (PS) 微粒子を基板上に六方最密に単層配列させた構造をマスクとして用い、基板上に金属を堆積させた後、マスクを除去してナノ構造アレイを得る。我々はこれを改良し、直径 336nm の PS 微粒子を石英基板上に配列させた後、これをエタノール中に浸してマイクロウェーブ加熱を行うプロセスを追加した。加熱は家庭用電子レンジを用いて行った。加熱によって PS 微粒子がその配列を乱すことなく膨張することにより、PS 微粒子間の隙間が減少する。この様子を図 1 に示す。加熱時間に応じて粒子間の隙間が減少していく様子が観察されている。マイクロウェーブ加熱したマスクを用いて、厚さ 30nm の Al を真空蒸着して作製した Al ナノ構造の SEM 画像を図 2 に示す。マスクの間隙の縮小に応じて、作製された Al ナノ構造のサイズも縮小することが確認された。SEM 画像に基づく寸法解析から、得られたナノ構造のサイズは、0、90、100、110 秒の加熱マスクに対して、それぞれ 80nm、71nm、59nm、50nm であった。

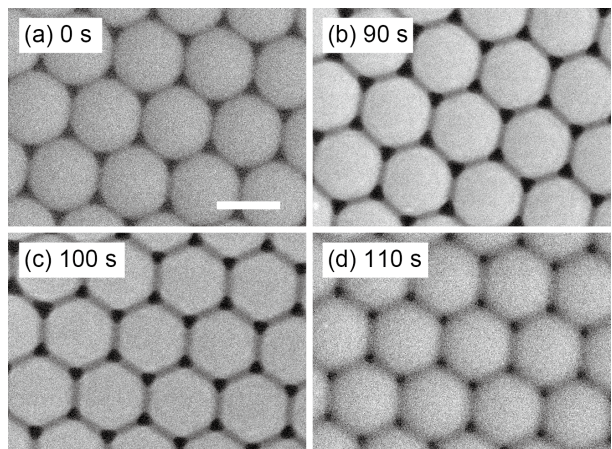


図 1. マイクロウェーブ加熱によりギャップが縮小する様子を示す SEM 画像。加熱時間は(a) 0 秒、(b) 90 秒、(c) 100 秒、(d) 110 秒。スケールバーは 300nm。

作製した Al ナノ構造の消光スペクトルを図 3 に実線で示す。0、90、100、110 秒の加熱マスクを用いて作製した Al ナノ構造に対して、それぞれ、342nm、314nm、295nm、270nm に明瞭なピークが観察された。観察されたピークが LSPR に由来するものであることは、FDTD 計算で得られた消光スペクトル (図中ドットで示されている) との一致から明らかである。

以上の結果は、通常の NSL 法における 2 つの問題点を克服している。第一に、NSL 法では、マスクの間隙は用いる微粒子の粒子径によって幾何学的に決まる。そのため、より小さなナノ構造を作製しようとする、より粒子径の小さな PS 微粒子を用いる必要があるが、その径が 200nm

以下になると粒径のばらつきが相対的に大きくなり、配列させることが困難になる。それに対して、我々の方法では、比較的大きな粒径の微粒子を用いても、マスク間隙を無限小まで縮小できる。実際、LSPR を深紫外まで短波長化するためには、このギャップ縮小技術が不可欠であった。第 2 に、市販で入手可能な微粒子の粒径は離散的であるため、作製されるナノ構造のサイズを連続的に調節することは難しい。それに対して、我々の方法では、ある固定された微粒子粒径に対して、マイクロウェーブの加熱時間を調節することで、作製される金属ナノ構造のサイズを連続的に調節できる。このことは、所望の LSPR エネルギーを自由に得ることが可能であることを意味し、深紫外 LSPR の分子検出への応用の観点から重要な成果である。

本研究では、NSL 法を改良することにより、深紫外で LSPR を調節することのできる、簡便かつ柔軟な手法を開発した。その結果、LSPR を波長 340nm から波長 270nm まで短波長化することに成功した。達成された波長である 270nm はほぼ DNA の吸収に一致しており、DNA センサーへの応用を目指す上でのマ

イルストーンと考えている。より低出力のマイクロウェーブを用い加熱時間のより精密な制御により、ナノ構造のさらなる縮小が可能と考えている。

本研究は、理研阪大支部との連携研究の一環として行われたことをここに記す。

関連業績

1. A. Taguchi, Y. Saito, K. Watanabe, S. Yijian, and S. Kawata, “Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.* **101** (8): 081110 (2012).
2. 田口敦清, 河田聡, 齋藤結花, “堆積パターンアレイおよびその製造方法”, 特願 2012-200228 (出願日 2012 年 9 月 12 日).

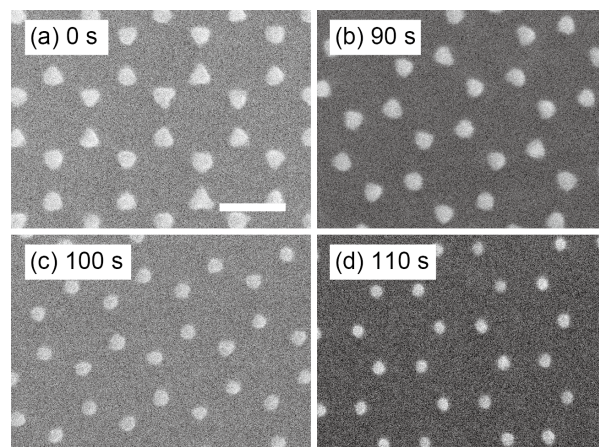


図 2. マイクロウェーブ加熱されたマスクを用いて作製した Al ナノ構造。加熱時間は(a) 0 秒、(b) 90 秒、(c) 100 秒、(d) 110 秒。スケールバーは 300nm。

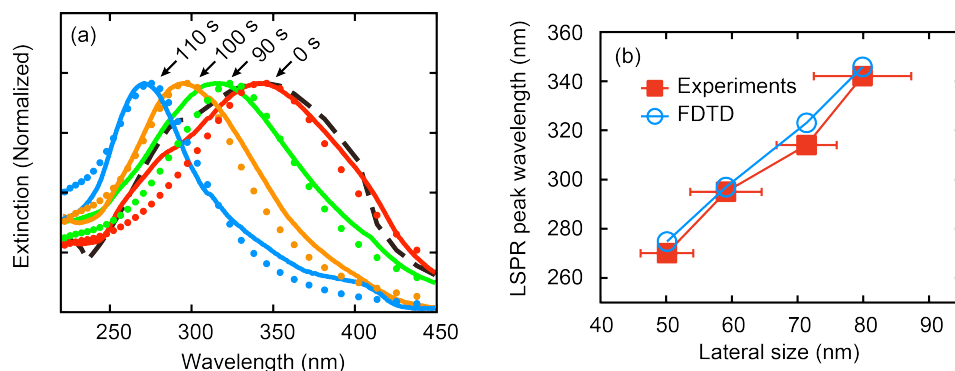


図 3. (a) 加熱時間を変えたマスクを用いて作製した Al ナノ構造の消光スペクトル (実線) と、FDTD による計算値 (ドット)。黒の点線は 0 秒の構造に対して、周期的グラフェンパターンを考慮した計算結果で、構造周期性に起因するサイドバンド (290nm, 400nm) が再現されている。計算では、 Al_2O_3 膜の厚さを 2nm とした。(b) 構造サイズと LSPR 波長との関係。