

電子線描画と自己組織化を用いた 金属ナノハイブリッド構造の作製とその非線形光学特性

早大院先進理工

○村井日奈子, 香村惟夫, 井村考平

Optical properties of metal nanohybrid structures fabricated by electron beam lithography with self-organization

○Hinako Murai, Yoshio Kamura, and Kohei Imura

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 Plasmon resonances are induced when light is incident on the metal nanostructures. Plasmons enhance the optical fields in the vicinity of the structure. Optical field enhancement is promising for applications to biosensing, photochemical reactions, and so forth. In this study, we develop the method for fabrication of gold nanohybrid structures and characterize optical properties of them using the extinction and two-photon induced luminescence spectroscopy. A gold nanohybrid structure was prepared by combining a gold lattice structure by electron beam lithography with self assembly of block copolymers. Size and shape of the fabricated structure were evaluated using atomic force microscopy.

【序】 金属ナノ構造体に光を入射すると、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が励起され、構造体近傍の光電場を増強する。電場増強効果は、非線形発光や構造体近傍の分子の光応答・化学過程を増強することから、発光デバイスやバイオセンサーさらには光化学反応への応用が期待される。さまざまな応用にプラズモンを効率的に利用するためには、金属ナノ構造体の形状・サイズと配列を最適化する必要がある。金属ナノ構造体の作製には、トップダウン法とボトムアップ法がある。前者は精緻かつ配向制御した加工が可能であるが、大面積化が容易ではない。一方、後者はサイズ形状制御が限定的であるが、自己組織的により大面積化が可能である。本研究では、ボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせることで精緻な金ナノハイブリッド構造を大面積に作製し、電場増強効果の最適化による巨大非線形光学応答の実現を目的とした。

【方法 (実験・理論)】 電子照射源として汎用走査型電子顕微鏡 (SEM) を、また描画用レジストとして PMMA を用いて、自作の電子線描画リフトオフ装置を開発した。金ナノハイブリッド構造は、電子線描画リフトオフ法によりガラス基板上に金ナノ格子構造を作製した後に、ブロック共重合体 Polystyrene-*b*-Polyvinylpyridine (PS-*b*-P2VP) を自己組織化させて金ナノ指紋パターンを作製した。試料のサイズと形状は、SEM と原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。また、その光学特性を消衰スペクトルおよび二光子誘起発光分光測定により評価した。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: 790 ~ 820 nm) を光源として用いた。

【結果・考察】 作製した金ナノハイブリッドの SEM 像と AFM 像をそれぞれ図 1 (a) と図 1 (b) に示す。図 1 (a) から、金ナノ格子の線幅が 400 nm、格子間隔が 10 μm であることがわかる。指紋構造は、試料の全面に作製されている。図 1 (b) は、図 1 (a) の拡大像である。この像から、線幅 10 nm、線間隔 10 nm の指紋状構造が基板全面に作製されていることがわかる。作製したハイブリッド構造の顕微分光測定を行った結果、ハイブリッド構造は波長 550 nm に消衰ピークが観測され、また波長 600 nm

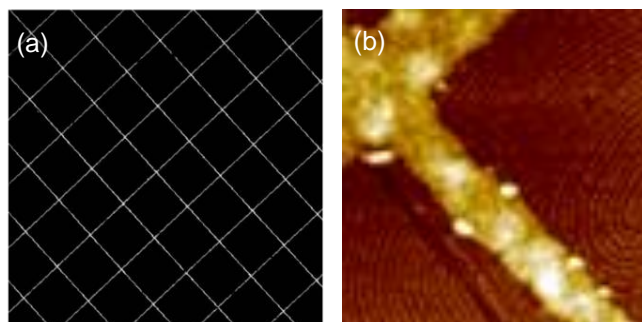


Figure 1. (a) SEM and (b) AFM images of the gold nanohybrid structure. Image size: (a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, (b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

から長波長域にブロードな消衰の立ち上がりが観測された。前者は金ナノ粒子に特徴的な特性であり、後者は金薄膜において観測される消衰特性である。このことから、ハイブリッド構造では、狙い通りトップダウン法とボトムアップ法の両方の特性を実現できることが明らかとなった。

図2に作製したハイブリッド構造の二光子励起像を示す。図から、格子部分において発光が特に強く観測されることがわかる。また、指紋構造が大面積に作製されているため基板全体からも発光が観測されることが明らかとなった。さらに、発光強度の入射偏光依存性の測定から、入射偏光に沿ったワイヤ部分で強く発光することが明らかとなった。作製したハイブリッド構造の非線形性を評価するために、金ナノ格子構造、金ナノ指紋構造、ハイブリッド構造からの二光子発光強度の比較を行った。その結果、ハイブリッド構造は、それ以外の構造と比べて非常に大きな（約50倍）非線形性発光を示すことが明らかとなった。この結果は、ワイヤ構造の表面に凹凸がある場合に、非線形性が増大することを示す。さらに非線形性を増大させるために、金ナノ格子構造の作製条件を検討し、ワイヤ構造のエッジ部分に空間選択的に突起を作製する方法を見出した。改良したハイブリッド構造の二光子励起像を図2(b)に示す。図から、予想通りエッジ部分において特に発光強度が増大することが明らかとなった。上記の構造について、電磁気学シミュレーション（有限差分時間領域法）を行った結果、ワイヤ構造のエッジ部分で電場増強が特に顕著になるなど、測定結果を定性的に再現することが明らかとなった。

発光特性をさらに向上させるため、二光子発光強度のエッジ間隔依存性を測定した。発光強度は、ワイヤの線幅が $300\ \text{nm}$ のときに最大となり、その後線幅の広がりとともに緩やかに減少することが明らかとなった。作製した構造の二光子発光断面積を求めたところ、 $10^6\ \text{GM}$ となる。これは強い非線形発光を示す金ナノプレートの断面積の 10^3 倍であり、作製した金ナノハイブリッド構造が極めて大きな非線形性を示すことがわかる。

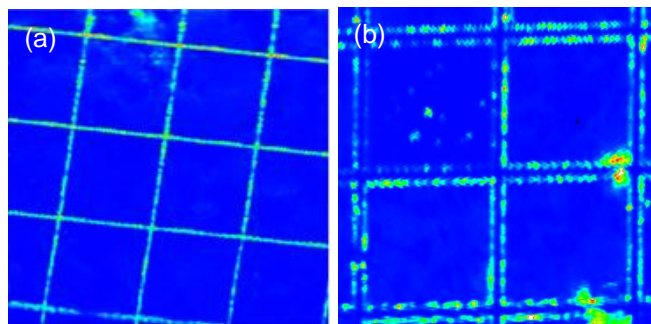


Figure 2. (a,b) Two-photon induced photoluminescence excitation image of the fabricated gold nanohybrid structure. Image size: (a) $35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$, (b) $24\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$. Excitation wavelength: $820\ \text{nm}$.