

## ナノスフェアリソグラフィーのためのシリカ微粒子二次元コロイド結晶の構築

## Fabrication of two-dimensional silica colloidal crystals toward nanospherolithography

○前嶋ゆい<sup>1</sup>, 須川晃資<sup>2</sup>\*Yui Maejima<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>

Nano-sphere lithography is one of very important tools for fabrication of functional nanostructures. In particular, metal nanostructures fabricated utilizing two-dimensional colloidal crystal templates show very attractive optical properties. In this study, we have fabricated colloidal crystals consisted of silica particles with various diameter for nano-sphere lithography.

## 1. 背景

近年ナノテクノロジーの発展に伴い、光エネルギーの精密制御が可能になりつつある。その中の一つに、表面プラズモン共鳴 (Surface plasmon resonance: SPR) 現象を活用した研究がある。SPRとは、金属ナノ粒子構造内の自由電子の集団振動に起因して励起される現象を指す。この現象の着目すべき特徴として、構造近傍に入射光と比較し数〜数万倍もの増強された光電場を発現することが挙げられる (局在電場)。我々のグループでは、最近、ナノスフェアリソグラフィーで構築される貴金属ナノ構造体に着目し、鋭意研究を重ねてきた。このような構造体では、ボトムアップアプローチで簡易的に、広範囲の面積に渡って、均一かつ強い局在電場を誘起するSPRの励起が可能となる。本研究では、ナノスフェアリソグラフィーに活用可能な様々な粒径のシリカ微粒子から成る2次元コロイド結晶の作製について検討を行なったので、報告する。

## 2. 実験

Stöber らの手法<sup>1)</sup>によりシリカ微粒子のコロイド水溶液を作製した。

無水エタノールとアンモニア水 (28%) を含む水溶液にテトラエトキシシラン (TEOS) を加えシリカコロイド水溶液を合成した。詳細な合成条件は **Table 1** に示した。その後、遠心分離操作 (9000 rpm, 25 min,) を6回行うことで未反応の前駆体を除去し、移流集積法にてシリカ微粒子から成る2次元コロイド結晶を得た。

**Table 1** Detailed conditions for preparation of silica colloidal solutions.

	無水エタノール	アンモニア水	TEOS
Sample 1	16.116 g	3.6 g	1.68 mL
Sample 2	16.116 g	9.0 g	1.68 mL

また、Sample 2 の条件により合成されたシリカ微粒子のエタノール溶液 100 mL に、アン

1 : 超分子化学研究室、Yui Maejima    2 : 超分子化学研究室、Kosuke Sugawa

モニア水を 22 mL 添加し、無水エタノール (30 mL) と TEOS (5 mL) の混合溶液を 10 mL/h の速度で添加することにより、更に大きな粒径のシリカ微粒子懸濁溶液を合成した。

### 3. 結果と考察

合成したシリカ微粒子のコロイドエタノール溶液から、移流集積法により、二次元コロイド結晶の作製を試みた。透過吸収スペクトルから得られた構造体の光学特性を、走査型電子顕微鏡 (SEM) から形態評価を行った。

Sample 1 では粒径 330 nm, Sample 2 では粒径 430 nm の直径を有するシリカ微粒子を得た。また, Sample 2 のシリカ微粒子を更に成長させた際には, 700 nm の平均粒径を有するシリカ微粒子を得た。

また, いずれの構造に関しても, シリカ微粒子が二次元的に六方最密充填型構造をとっていることが確認された (Figure 1)。

作製した構造の透過消失スペクトルを Figure 2 に示す。粒径 330 nm では 380 nm 付近に, 430 nm では 490 nm 付近に, 700 nm では 760 nm 付近に周期構造に起因する回折ピーク (ストップバンド) が顕著に観察された。

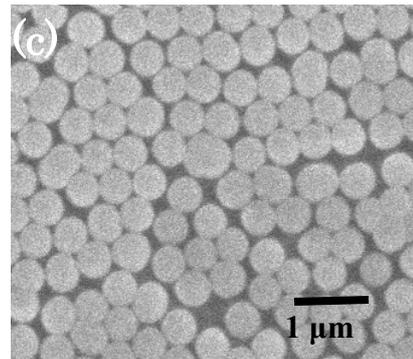


Figure 1 SEM images of two-dimensional silica colloidal crystals; (a)  $d = 330$  nm, (b)  $d = 430$  nm, and (c)  $d = 700$  nm.

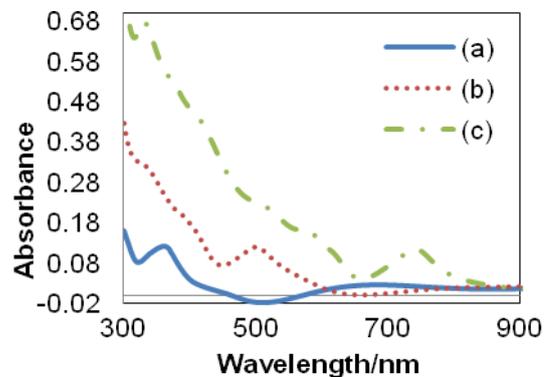


Figure 2 Transparent extinction spectra of silica colloidal crystals with (a) 330 nm, (b) 430 nm, and (c) 700 nm in diameter.

発表では, 更なる粒径のバリエーションとその光学特性について詳細を述べる。

### 4. 参考文献

- [1] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [2] Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140.

