

金属ナノキャビティアレイの構築と光特性 Fabrication and optical properties for gold nano-cavity arrays

○川窪恭平¹, 須川晃資²*Kyohei Kawakubo¹, Kosuke Sugawa²

Abstract: Surface plasmons are collective oscillations of free electrons populated at the surfaces of metal films and nanoparticles, and lead to a generation of the local electric field at the metal/medium interface region by resonating with the light field. Metal nano-cavity arrays with highly-ordered spherical pores are very attractive plasmonic nanostructures because of characteristic optical properties. In this study, we have tried to fabricate gold nano-cavity arrays and investigated their optical properties by using various spectroscopic technologies.

1. 背景

貴金属ナノ粒子に光を照射すると、粒子内の自由電子の集団振動に起因する反分極場と入射光がカップリングすることによって表面プラズモン共鳴^[1](Surface Plasmon Resonance: SPR)が発現し、入射光と比較して数～数万倍もの増強された光電場を局所的ながら発現することが知られている。近年 SPR を利用した超高感度センサー、ナノ光デバイスに向けた研究が盛んに行われている。

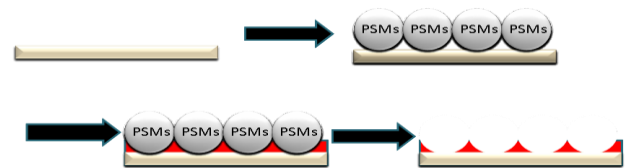
しかしながら、その特性、および光機能性分子との相互作用による光学特性変化に関しては、未解明な要素が多分に含まれていると考えられ、これらを解明することで、更なる高性能な光センシング・デバイスの創出が期待できる。

本研究では、特異な SPR 特性を誘起することが知られている金属ナノキャビティアレイ構造体に着目し、その光電場特性、および光機能性分子への影響を体系的に研究し、その有用性を検証することを目的とした。

2. 実験

目的とする構造体は、透明電極上に修飾された微粒子の 2 次元コロイド結晶を鋳型とし、これに電解還元法によって金薄膜を電極上に作製し、微粒子を除去することにより作製した。具体的には、微粒子としてポリスチレン微粒子 ($d=750\text{nm}$) とシリカ微粒子 ($d=450\text{nm}$) を使用し、透明電極には親水処理を施した Indium-tin-oxide (ITO)電極基板を使用した。コロイド結晶を作製後、これを作用極とし、金イオンを含む電解質溶液から金薄膜を修飾した。微粒子の除去は、ポリスチレン微粒子ではトルエンに 24 時間浸漬し、シリカ微粒子

では超音波処理により行った。^[1]



Scheme 1. The method of creating the nano structure of a bottom up method

3. 結果・考察

ポリスチレン微粒子から成る 2 次元コロイド結晶について、走査型電子顕微鏡により形状を評価した (SEM 像を Fig. 1 に示す)。ポリスチレン微粒子が単粒子膜として、六方最密状に規則配列している様子が確認できる。また、このような配列構造が広範囲 (約 1cm^2) に渡って形成されていることを確認することができた。一方、この電極基板について透過吸収スペクトルを測定したところ、周期構造に起因する特異な回折ピークを 990nm に確認することができた。以上の結果から、ポリスチレン微粒子 2 次元コロイド結晶を精緻作製に成功したことを確認した。

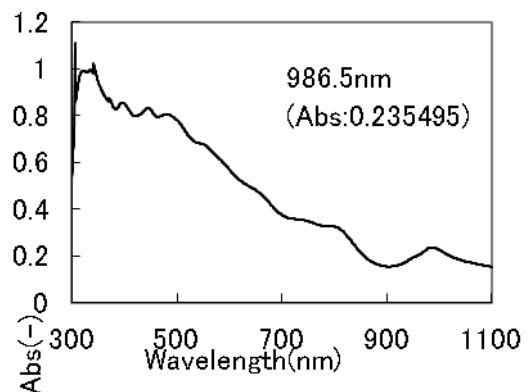


Fig. 1 Absorption spectra of polystyrene colloidal crystals

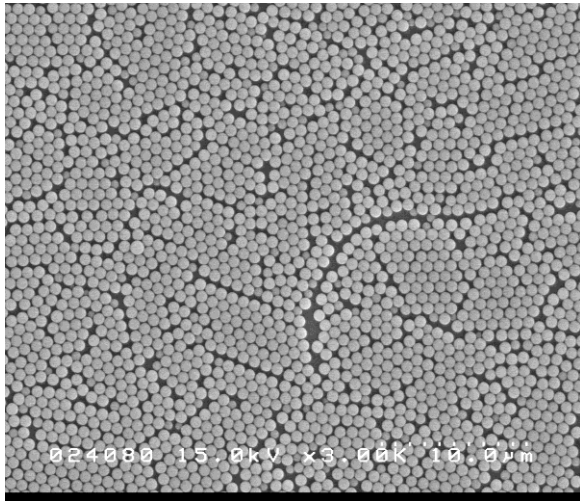


Fig.1 SEM image of the two-dimensional polystyrene colloidal crystals.

更に、これに金薄膜を修飾し、ポリスチレン微粒子を除去した後の SEM 像を Fig. 2 に示す。

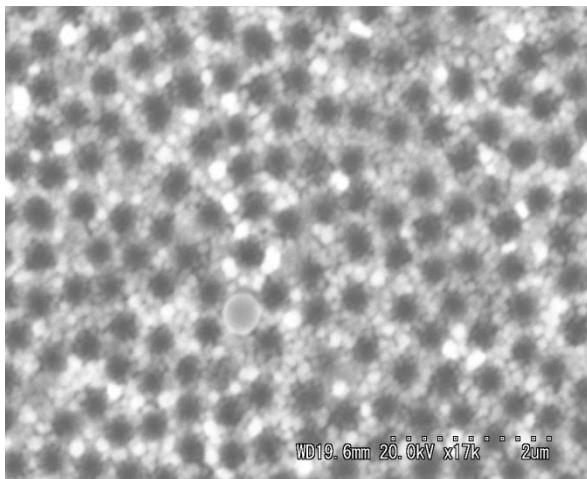


Fig.2 SEM image of gold nano-cavity arrays.

微粒子の 2 次元コロイド結晶を鋳型とした、精緻な金ナノキャビティアレイ構造体の形成を確認することができた。なお、このような構造は、約 1 cm^2 の面積に渡って形成されていることを確認した。

また、シリカ微粒子コロイド結晶を鋳型としたキャビティアレイ構造の SEM 像を Fig. 3 に示す。

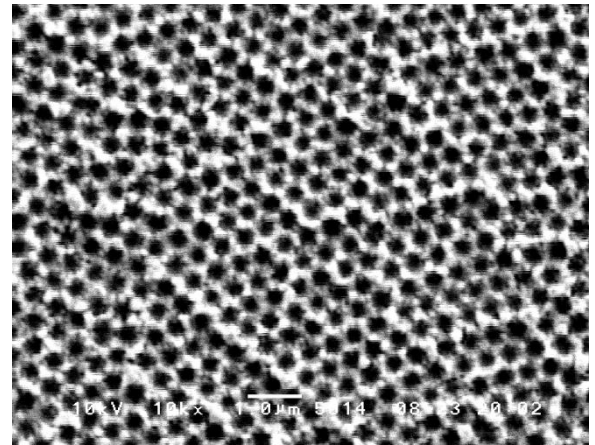
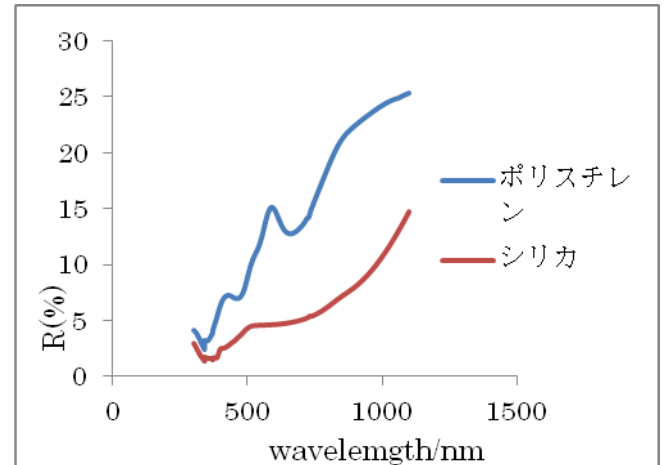


Figure3.SEM image of silica was removed after electrolysis. ポリスチレン微粒子の際と同様に、キャビティアレイ構造体の形成を確認することができた。

次に、反射吸収スペクトルによって、これら構造体の光学特性について調査した (Fig.4)。



Fahure4. Reflection spectra of nano-cavity arrays.

結果、ポリスチレン微粒子の場合では、700 nm 付近に顕著なディップが、シリカ微粒子では、600-1000 nm に渡ってブロードなディップが確認された。これらディップは周期的な微細化構造によって、SPR が誘起された結果に起因すると考えられた。それ故、粒径の変化によって、キャビティアレイの SPR 特性は大きく変化することを見出した。発表では、鋳型となる微粒子の粒径/光学特性について更なる統計的なデータと共に、この局在電場特性について、詳細を発表する予定である。

4. 参考文献

- [1] Tsunenobu Onodera, Yosuke Takaya, Tadashi Mitsui, Yutaka Wakayama, and Hidetoshi Oikawa *Jpn.J.Appl.Phys.* **2008**, 47,1440.