

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760040  
 研究課題名（和文）金属チップ増強近接場光を用いたアゾ系ポリマーの表面ナノレリーフ形成機構の解明  
 研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of the surface nano relief formation of azo-polymers using metallic tip enhanced near-field light  
 研究代表者  
 石飛 秀和 (Ishitobi Hidekazu)  
 独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニクス研究室・協力研究員  
 研究者番号：20372633

## 研究成果の概要（和文）：

光軸方向の偏光成分 ( $E_z$ ) のみを有する単一集光スポットを用いることで、誘起される表面レリーフ形状がフィルム膜厚に依存することを見出した。この膜厚依存性は、フィルム面内方向の偏光 ( $E_x, y$ ) では見られず、 $E_z$  偏光特有な現象であることが分かった。また、金属チップ増強と放射偏光を組み合わせることで、増強近接場ナノ光スポットによる表面レリーフを誘起することに成功し、その形状がポリマーに作用するチップフォースに依存する事が分かった。チップ先端とポリマーとの吸着力が重要な役割を果たしていると考えられる。

## 研究成果の概要（英文）：

I found that the surface relief pattern induced by a single light spot having only a longitudinal electric field ( $E_z$ ) was strongly dependent on the film thickness. Such a film thickness dependence was not observed in the case of a lateral electric field ( $E_x, y$ ). I have also succeeded in inducing polymer nanomovement of an azo polymer film by combining metal tip enhancement and radial polarization. I found that the induced surface relief was dependent on the tip force which exerted on the polymer surface. It is considered that adsorption force between the tip end and the polymer surface plays an important role.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・応用光学・量子光工学

キーワード：近接場光、アゾポリマー、光異性化、光誘起表面レリーフ、金属チップ電場増強、光勾配力

## 1. 研究開始当初の背景

アゾ系ポリマーに光を照射すると、入射光強度及び偏光分布を反映した凹凸がポリマー表面に刻み込まれる。光によってポリマーを直接変形できるので、従来の光硬化性樹脂を用いた光リソグラフィとは異なり、現像処理などのウェットプロセスの必要ないダイレクトな光加工が可能である。また偏光依存性を利用し、回折効率の高い偏光ホログラムへの応用も試みられている。記録された表面レリーフは光学的に消去可能なので、光スイッチング、光駆動にも利用できる。光の回折限界によって観察することのできないナノ構造体（金属ナノ粒子、量子ドットなど）周囲の近接場光の強度・偏光分布を、表面レリーフ現象を介して、ポリマー表面の凹凸として転写することで、AFM 測定により原子分解能で観察することも可能である。

これまで光誘起表面レリーフ形成に関する研究は、ホログラム応用を目指し2光束干渉光照射によってグレーティング構造を記録する表面レリーフグレーティング(SRG)に焦点が置かれてきた。SRGによって明らかになった事は、(1) P+P 偏光による2光束干渉では表面レリーフを誘起できるが、S+S 偏光では誘起できない、(2) S+P 偏光による2光束干渉グレーティング（偏光グレーティング）照射の場合、光強度分布がなくても偏光分布だけで表面レリーフを誘起できる、(3) ポリマーは偏光方向に光強度の強い部分から弱い部分に移動する、などである。この強い偏光依存性から、表面レリーフ形成にはアゾベンゼンの光異性化とそれに伴う分子配向が深く関与していることが分かっているが、その詳細なメカニズムは未だ分かっていない。アゾベンゼンに直線偏光を照射すると、入射偏光と平行な遷移双極子モーメントが優先的に励起され、光異性化に伴いその分子は回転する。光異性化を繰り返すことで偏光方向に遷移双極子モーメントを持つ分子数が減少し、最終的に偏光方向に対して垂直な方向に遷移双極子モーメントが配向する。つまり入射偏光に対して分子の遷移双極子モーメントは垂直に配向する。分子配向による分子間ポテンシャルの変化によって、分子の配向方向に対し垂直な方向（入射偏光方向）にポリマーの流動性が高まる（光誘起異方流動性）。トリガーフォースとしては、光異性化に伴う分子周囲の自由空間体積変化による内圧変化などが考えられている。

## 2. 研究の目的

光誘起表面レリーフ現象を利用すれば、光の回折限界によって観察できないナノ構造体周囲の近接場光分布（強度分布及び偏光状態）を可視化できることから近年注目を集めている。しかし光誘起表面レリーフ形成メカニズムが分かっていないため、誘起された表面

レリーフから近接場光分布を評価する事は困難である。本研究では、集光レーザー及び金属チップ増強近接場光による単一ナノ光スポットの強度分布・偏光状態を制御することで、表面レリーフの光強度分布及び偏光依存性をナノスケールで調べ、表面レリーフ形成メカニズムを解明し、近接場光分布の可視化のための基盤技術を確立することを目的とする。

表面レリーフ形成メカニズムを解明するため、単一光スポット照射による表面形状変化のインパルス応答と偏光依存性をナノスケールで調べる。2光束干渉では、その光強度分布は周期的且つ1次元でありインパルス応答を測定できない、またフィルムに垂直な電場成分 ( $E_z$ ) のみを有する電場分布を創り出すことができないなど、光強度分布及び偏光状態を任意に操作する事ができない。本研究では、高開口数の対物レンズによる集光スポット ( $\sim 400$  nm) 及び金属チップ増強近接場光によるナノ光スポット ( $\sim 30$  nm) を単一光スポットとして使い、その偏光状態を制御することで、表面レリーフの入射光に対するインパルス応答とその偏光依存性をナノスケールで調べることができる。

本課題では、 $E_z$  成分のみを有する単一集光スポットなど、通常の集光では創り出せない偏光状態・強度分布を創る。また金属チップ下での偏光状態を特殊な入射偏光状態を用いることで制御し、 $E_x$ 、 $E_z$  単独の偏光成分を有する増強電場を発生させる。これらを単一光スポットとして使い、表面形状変化のインパルス応答と偏光依存性をナノスケールで調べることで、表面レリーフ形成メカニズムを明らかにする。特に光誘起異方流動性の両偏光成分 ( $E_x$ 、 $E_z$ ) 依存性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

サンプルとして、主鎖・側鎖型ポリマーである poly(Disperse Red 1 Methacrylate) (PMA-DR1) を用いる。DR1 は光誘起分子配向度の大きいアゾベンゼン誘導体の光異性化分子であるので、誘起される表面レリーフは光強度・偏光状態に非常に敏感である。スピンコート法により薄膜フィルムを作製する。光源には、PMA-DR1 の吸収波長に対応する、波長 532 nm の半導体レーザーを用いる。レーザー光を  $NA=1.4$  の対物レンズでアゾ系ポリマーフィルム表面に集光する。誘起された表面レリーフを AFM で観察し評価する。その際、AFM チップによる機械的なポリマー変形を防ぐため、タッピングモードを用いる。

集光スポットの偏光状態を制御し、偏光依存性を調べる。これまでの結果から、集光スポットの偏光状態が面内偏光 ( $E_x$ ) の場合、ポリマーは光誘起異方流動性によって、偏光方向へ光強度の強い部分から弱い部分に移動することが分かっている。つまり、光誘起異方流動性では偏光方向がポリマーの移動軸を決め、光強度分布がその方向（広がる方向、縮む方向）を決める。そこで、通常の集光では打ち消し合うことで創り出せない光軸方向の偏光成分 ( $E_z$ ) を有する集光スポットを用い

て、フィルム膜厚方向への光誘起異方流動性について調べる。Ez 偏光の創成にはP 偏光成分しか持たない放射偏光を用いる。放射偏光は、互いに結晶軸方向の異なる $\lambda/2$ 波長板を組み合わせた特殊な波長板を用いることで創成できる。

金属チップ増強近接場光による単一ナノ光スポットの偏光状態を特殊な入射偏光状態を用いることで制御し、光誘起表面レリーフ形成の偏光依存性をナノスケールで調べる。可視光波長での局在表面プラズモン共鳴には銀が最適であるので、AFM チップ先端に銀を真空蒸着する。AFM 制御によって銀コートチップを集光スポットに近づけ、チップ先端に局在表面プラズモン共鳴による増強電場（直径 = 30 nm、チップ径に依存）を誘起する。この増強電場をナノ単一光源として使い、表面レリーフを誘起する。表面レリーフ誘起にはコンタクトモードでAFMを制御する。チップ下で増強される光の偏光方向は、チップ先端の金属構造の形状と、チップに照射する光の偏光状態で決定される。本研究では特殊な偏光状態を用いることで、金属チップ下での偏光状態を制御する。例えば、入射する偏光成分が Ez 成分しか持たなければ、チップ下で増強される偏光成分も Ez のみにすることができる。Ez 成分のみの増強近接場光を誘起するため、放射偏光を用いる。放射偏光を集光すると、スポット中心部では Ez 成分しか持たない。面内の偏光成分のみを増強させるため、円周状偏光を用いる。円周状偏光を集光すると、ドーナツ状の光スポットを形成するが、どの位置でも面内の偏光成分しか持たない。このように、単独の偏光成分を増強させることで、ナノ光スポット照射によって誘起される表面ナノレリーフの偏光依存性を調べるができる。

#### 4. 研究成果

光軸方向の偏光成分 (Ez) のみを有する特殊な光スポットを、放射偏光を用いて創成した。集光スポット内で単一蛍光分子(DiI)を2次元操作し、電場分布を蛍光強度に変換することで、集光スポット内での電場分布 (Ex, Ey, Ez) を観察した (単一蛍光分子の配向イメージング)。計算結果と比較することで、放射偏光による集光スポット場が確かに形成されていることを確認した。

Ez 偏光によって誘起される表面レリーフについて調べた。放射偏光と輪帯照明を用いて、光軸方向の偏光成分 (Ez) のみを有する単一集光光スポットを創り出した。面内の偏光成分 (Ex, y) を低く抑えるため、NA=1.0~1.2 を通す輪帯マスクを用いた。測定した結果、誘起される表面レリーフ形状にフィルム膜厚依存性があることを見出した。具体的には、フィルム膜厚が 39 nm より薄い場合ではスポット中心部が凹み、39 nm より厚い場合では

スポット中心部が隆起することが分かった。さらに、膜厚 39 nm では、光を照射しているにも関わらず、ほとんど表面レリーフを誘起することができなかった。このように、膜厚 39 nm を境に全く異なる形状の表面レリーフが誘起されることを発見した。このような膜厚依存性は、面内偏光(直線偏光、円周状偏光)では見られず、Ez 偏光特有な現象であることが分かった。考えられるメカニズムとして、フィルム内部での光強度分布の膜厚依存性、または、膜厚が薄くなることによるフィルム物性の変化が原因であると考えられる。

金属チップ増強と放射偏光を組み合わせることで、増強近接場ナノ光スポットによる表面レリーフを誘起することに成功した。チップ軸方向と集光スポット場の偏光方向 (Ez) が一致することで、より効率的に局在表面プラズモンを誘起できる。直線偏光の場合とは異なり、中心対称性のある隆起構造をチップ下に形成することができた。またポリマーに作用するチップフォースを制御することで、同じ入射光強度でも、隆起構造物の高さを制御することが分かった。チップ先端とポリマーとの吸着力が重要な役割を果たしていると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Ishitobi, I. Nakamura, N. Hayazawa, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Orientational Imaging of Single Molecules by Using Azimuthal and Radial Polarizations," *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 2565-2571 (2010), 査読あり
- ② Z. Sekkat, H. Ishitobi, M. Tanabe, S. Shoji, and S. Kawata, "Surface Nanofabrication in Photosensitive Polymers at the diffraction limit of light and down to 47 nm by Metal Tip-Enhanced Near Field light: Light Induced Nanomovement of Polymers," *Moroccan Journal of Condensed Matter* **11**, 111-117 (2009), 査読あり
- ③ Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi, and S. Kawata, "Deep-UV tip-enhanced Raman scattering," *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1324-1330 (2009), 査読あり
- ④ A. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, A. Tarun, and S. Kawata, "Controlling the plasmon resonance wavelength in metal-coated probe using refractive index modification," *Optics Express* **17**, 6509-6518 (2009), 査読あり
- ⑤ H. Ishitobi, T. Kai, K. Fujita, Z. Sekkat, and S. Kawata, "On Fluorescence Blinking of Single Molecules in Polymers," *Chemical Physics Letters* **468**, 234-238 (2009), 査読あり
- ⑥ H. Ishitobi, S. Shoji, T. Hiramatsu, H.-B. Sun, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Two-photon induced polymer nanomovement," *Optics Express* **16**,

14106-14114 (2008), 査読あり

[学会発表] (計 2 2 件)

- (1) H. Ishitobi, T. Hiramatsu, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Two-photon induced polymer nanomovement," The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan (Tokyo, Japan, Nov. 16-18, 2009).
- (2) A. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, and S. Kawata, "Method of optimizing plasmon resonance wavelength in metal coated TERS probe using refractive index modification," The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan (Tokyo, Japan, Nov. 16-18, 2009).
- (3) H. Ishitobi, I. Nakamura, N. Hayazawa, and S. Kawata, "Orientational Imaging of Single Fluorescence Molecules by Using Radial and Azimuthal Polarizations," The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan (Sendai, Japan, Nov. 19-21, 2008).
- (4) H. Ishitobi, N. Hayazawa, A. Taguchi, and S. Kawata, "Gap-Mode Tip-Enhanced Spectroscopy," The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan (Sendai, Japan, Nov. 19-21, 2008).
- (5) A. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, and S. Kawata, "Optimization of plasmon resonance wavelength in metal coated TERS probe by refractive index modification," The Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan (Sendai, Japan, Nov. 19-21, 2008).
- (6) H. Ishitobi, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Two-photon Induced Polymer Nanomovement," RIKEN symposium, 7th Nanophotonics & Metamaterials Symposium (Wako, Japan, Nov. 7, 2008).
- (7) H. Ishitobi, I. Nakamura, N. Hayazawa, and S. Kawata, "Orientational Imaging of Single Fluorescence Molecules by Using Radial and Azimuthal Polarizations," RIKEN symposium, 7th Nanophotonics & Metamaterials Symposium (Wako, Japan, Nov. 7, 2008).
- (8) N. Hayazawa, H. Ishitobi, and S. Kawata, "Highly Efficient Gap-mode TERS Based on Focused SPP Excitations," RIKEN symposium, 7th Nanophotonics & Metamaterials Symposium (Wako, Japan, Nov. 7, 2008).
- (9) A. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, and S. Kawata, "Optimization of Plasmon Resonance Wavelength in TERS Probe by Refractive Index Modification," RIKEN symposium, 7th Nanophotonics & Metamaterials Symposium (Wako, Japan, Nov. 7, 2008).
- (10) N. Hayazawa, H. Ishitobi, A. Tarun, A. Taguchi, and S. Kawata, "Excitation of Gap-mode based on focused surface plasmon polariton for tip-enhanced spectroscopy," 10th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO10) (Buenos Aires, Argentina, Sep. 1-5, 2008).
- (11) (Invited) Z. Sekkat, H. Ishitobi, M. Tanabe, S. Shoji, and S. Kawata, "Two-photon orientation and nanofabrication in photoresponsive polymers," International Conference on Organic Photonics and Electronics 2008 (ICOPE2008) & The 10th International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'10) (Santa Fe, US, May. 18-23, 2008).
- (12) 石飛秀和、河田聡、「近接場光誘起表面レゾナンスとナノファブリケーションへの応用」、理化学研究所 基幹研究所 先端光科学研究領域「エクストリームフォトニクス研究、テラヘルツ光研究」第 I 期 研究成果報告会—シンポジウム—(仙台、12 月 15 日、2009)
- (13) 田口敦清、早澤紀彦、古澤健太郎、石飛秀和、河田聡、「金属プローブを用いた深紫外共鳴ラマン散乱の増強」、理化学研究所 基幹研究所 先端光科学研究領域「エクストリームフォトニクス研究、テラヘルツ光研究」第 I 期 研究成果報告会—シンポジウム—(仙台、12 月 15 日、2009)
- (14) 石飛秀和、中村一誠、早澤紀彦、河田聡、「光異性化分子の光誘起物質移動」、第 8 回ナノフォトニクス&メタマテリアルシンポジウム(和光、11 月 6 日、2009)
- (15) 田口敦清、早澤紀彦、齊藤結花、石飛秀和、河田聡、「近接場光学顕微鏡のためのプラズモニックナノプローブの設計研究」、第 8 回ナノフォトニクス&メタマテリアルシンポジウム(和光、11 月 6 日、2009)
- (16) 石飛秀和、中村一誠、早澤紀彦、河田聡、「偏光操作による単一蛍光分子の 3 次元分子配向角測定」、第 10 回エクストリーム・フォトニクス研究会(蒲郡、11 月 4~5 日、2009)
- (17) 石飛秀和、「単一集光スポット照射によるアゾ系フォトクロミックポリマーの光誘起物質移動」、特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第 4 回公開シンポジウム(札幌、9 月 1~2 日、2009)
- (18) 石飛秀和、中村一誠、早澤紀彦、河田聡、「単一蛍光分子の 3 次元配向イメージング」、エクストリームフォトニクスシンポジウム、-光で繋ぐ理研の基礎科学-(和光、5 月 20~21 日、2009)
- (19) 田口敦清、早澤紀彦、古澤健太郎、石飛秀和、河田聡、「金属プローブによる深紫外共鳴ラマン散乱の増強」、エクストリームフォトニクスシンポジウム、-光で繋ぐ理研の基礎科学-(和光、5 月 20~21 日、2009)
- (20) 早澤紀彦、石飛秀和、河田聡、「Highly efficient gap-mode TERS based on focused SPP

excitations」、第8回エクストリーム・フォトニクス研究会(蒲郡、11月11～12日、2008)

- (21) 石飛秀和、早澤紀彦、田口敦清、河田聡、「ギャップモードチップ増強ラマン顕微鏡」、第7回エクストリーム・フォトニクス研究会(和光、5月15～16日、2008)
- (22) 田口敦清、早澤紀彦、齊藤結花、石飛秀和、河田聡、「シリコン酸化膜厚制御による近接場プラズモニックプローブの共鳴波長制御」、第7回エクストリーム・フォトニクス研究会(和光、5月15～16日、2008)

[図書] (計1件)

石飛秀和、「単一光スポット照射による光学異方性発現と光誘起物質移動」、光配向テクノロジーの開発動向、39-52(市村國宏 監修、シーエムシー出版、2010年1月29日)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石飛 秀和 (Ishitobi Hidekazu)

独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニクス研究室・協力研究員

研究者番号：20372633