

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：87103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05006

研究課題名(和文) プラズモン共鳴による発生した光誘起力の定量的測定法の開発

研究課題名(英文) Quantitative Measurement of the Plasmon Resonance Induced Force

研究代表者

王 胖胖 (Wang, Pangpang)

公益財団法人九州先端科学技術研究所・マテリアルズ・オープン・ラボ・研究員

研究者番号：50592010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ空間でプラズモン共鳴による発生した微弱な光誘起力の定量測定方法の開発、近接場光がナノ材料の力学特性に及ぼす影響の解明を目指していた。局在プラズモン特性を持つ金属ナノ粒子の自立単層膜を研究対象にした。極微弱力を定量的測定ができる原子間力顕微鏡を用いて、ナノインデンテーション(押し込み)手法で、ナノ粒子間で発生する光誘起力の測定を目指した。研究成果は：(1)銀ナノ粒子の自立単層膜の力学特性(ヤング率等)の精密測定に成功した。(2)ソフトな基板上のハードなナノ薄膜の力学的応答の測定に成功した。(3)ナノ空間で有機分子間の力学的相互作用の新しい物理モデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ構造の力学特性測定はこれまで解析手段では不十分であり、新たな技術と理論が必要である。本研究は、プラズモン特性を有する金属ナノ粒子自立膜をモデルとしてナノ構造の力学特性と光との関係の解明を目指していた。プラズモン共鳴による金属ナノ粒子自立膜の力学特性測定はこれまで研究されていなかった。本研究は、この切り口から様々な実験を設計し、ナノ粒子薄膜の力学特性を定量的測定に成功した。特に、ソフト基板上のハードなナノ粒子薄膜の力学的応答を測定できた。さらに、有機分子間の力学的相互作用の新しい力学モデルも提案した。本研究で得た成果はナノ材料の力学特性(ナノ力学)分野に貢献したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop a quantitative measurement method of weak photo-induced force generated by plasmon resonance in nanoscale and to clarify the influence of near-field light on the mechanical properties of nanomaterials. A free-standing monolayer of metal nanoparticles with localized plasmon properties was systemically studied as model material. The weak photo-induced force between nanoparticles were measured by nanoindentation method using atomic force microscope. The main research achievements contains: (1) The mechanical properties (Young's modulus etc.) of a self-standing monolayer of silver nanoparticles were measured in detail. (2) The mechanical response of the monolayer of silver nanoparticles (hard film) on a soft substrate were measured. (3) A physical model of mechanical interaction between organic molecules at nanoscale were proposed.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ナノ力学 ナノ粒子 プラズモン共鳴 原子間力顕微鏡 ナノインデンテーション

### 1. 研究開始当初の背景

ナノデバイスの発展に伴い、ナノ材料の力学特性は非常に注目された。ナノ構造の強度や弾性率など力学特性はナノデバイスを作製する際に不可欠なパラメータである。既存のバルク材料における力学測定手法はナノ材料へ直接利用できないため、新しいナノ力学物性の計測及び評価技術の開発が期待される。例えば、近年開発されたナノインデンテーション法などナノ材料の力学特性測定法は非常に有用である。

金属ナノ構造は、局在プラズモン共鳴現象によって光をナノ領域に閉じ込め、狭い空間内で電磁場を著しく増強させる効果が有する。プラズモン増強電場を利用し、様々な応用が実現できた。分子振動準位に影響を及ぼす効果による表面増強ラマン散乱法を開発され、それからプラズモン共鳴効果を用いた太陽電池や有機発光デバイス効率向上を報告された。

しかし、プラズモン共鳴増強電場は近所に存在する分子や粒子などに対して強い吸引力に関わる報告例が少なかった。2002年に、Xuらは銀ナノ微粒子間でプラズモン増強による発生した光誘起力(Optical Force)の計算結果を初めて報告された(Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 246802)。この光誘起力を用いて分子や粒子などのトラッピング効果についても預言した。Volpeらはプラズモン共鳴で増強した光誘起力を用いて微粒子のトラッピング実験を初めて成功した(Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 238101)。最近、Guanらは金属をコートした球状ガラス製原子間力顕微鏡針を用いて、AFM針と金属ナノ構造(数百nm)の間で発生したプラズモン光誘起力の直接的測定方法を報告された(Sci. Rep. 2015, 5, 16216)。

これまでの報告例は主に理論計算であり、実験例が少なかった。その理由は力学測定に対応できる実験系の構築が非常に困難だと考えられる。本研究では、プラズモン光誘起力測定における適切な実験系を構築し、定量的な測定手法の開発を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノ空間でプラズモン共鳴による発生した微弱な光誘起力(ピコニュートン程度)の定量測定方法を開発し、近接場光がナノ材料の力学特性に及ぼす影響を明らかにする。具体的には、局在プラズモン特性を持つ金属ナノ粒子の自立単層膜をモデル材料として、原子間力顕微鏡によるナノインデンテーション(押し込み)手法を用いて、本来なら測定できないナノ粒子間で発生するピコニュートン単位の微弱な光誘起力をナノ粒子集合体の自立膜により測定できるようにする(図1)。そして、力学解析でプラズモン光誘起力のメカニズムを解明し、プラズモン特性を有するナノ構造への応用を展開する。最終的には、本研究で提案する「プラズモン光を用いたナノ力学制御法」を用いて、新規ナノ力学・電子・光デバイス創生の道を切り開く。

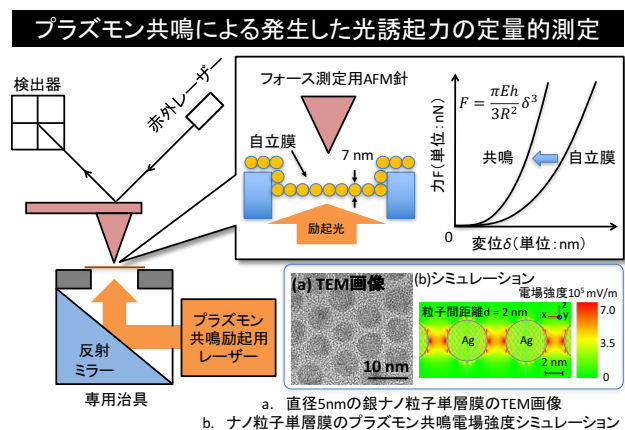


図1. 金属ナノ粒子単層自立膜をモデル材料として、局在型プラズモン共鳴によるナノ粒子間で発生するピコニュートン単位の微弱な光誘起力を測定システムの原理図。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノ粒子薄膜の力学測定

本研究に、モデル材料の金属ナノ粒子は熱分解法と有機溶媒中での還元法を用いて合成した。ナノ粒子を水面上に展開し、二次元単粒子薄膜を形成した。ナノ粒子薄膜の力学的測定は原子間力顕微鏡を用いた。光導入型原子間力顕微鏡フォース測定システムも構築した。フォース測定はナノインデンテーション法を用いた。先端が数ナノメートルサイズの鋭い探針で、薄膜を押し込み、得たフォースカーブを力学モデルで解析して、ナノ粒子薄膜の力学特性を得た。ソフトな基板の上の力学的測定について、ポリマー基板(PDMS)を用いた。PDMS基板表面が疎水性であり、ナノ粒子薄膜を積層することもでき、ナノ粒子薄膜の力学特性測定に適した基板である。

#### (2) ナノ粒子表面有機分子の置換

ナノ粒子を安定化させるため、表面に有機分子単分子薄膜が被覆されている。ナノ粒子間の相互作用は有機分子間の疎水相互作用でお互いに絡み合っている。両末端とも粒子に共有結合ができる分子に置換することで、ナノ粒子間の結合が強くなることができる。本研究は、基板上に形成したナノ粒子薄膜を置換する分子に分散している溶液に親戚することで、有機溶媒に対して安定な薄膜を作製した。

#### (3) 光照射による材料物性測定

プラズモン共鳴は入射光とナノ粒子の表面自由電子との共鳴である。本研究は、原子間力顕微鏡システムに、光照射を導入した。白色光の光源とカラーフィルターと利用して、ナノ粒子のプラズモン共鳴波長に合わせた光入射が可能になった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 銀ナノ粒子の自立単層膜の力学特性（ヤング率等）の精密測定

銀ナノ粒子の自立単層膜を直径 2.5 μm の穴の上に作製した。ナノインデンテーション法によって、図 1 に示すような薄膜中心の変位に対する膜反発力の力学曲線を測定した。硬さの異なる二種類のプローブを用いた。硬いプローブ（ばね定数約 25 N/m）より、やわらかいプローブ（ばね定数約 2.0 N/m）で測定した力学曲線のほうが力学特性解析に適した。銀ナノ粒子自立膜の男性率は数 GPa 程度のことになった。

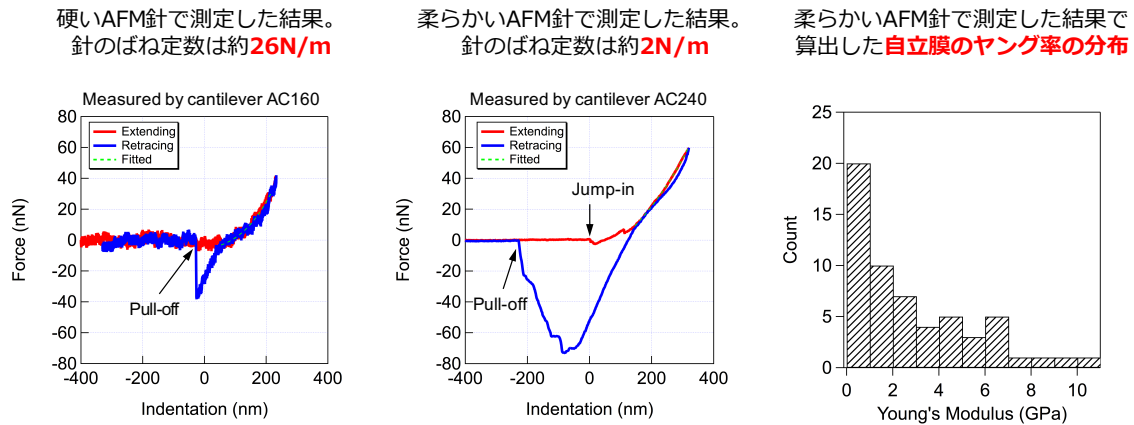


図 2. 銀ナノ粒子自立薄膜の力学測定結果。

##### (2) ソフトな基板上的ハードなナノ薄膜の力学的応答の測定

ソフトな PDMS 基板上に単層および 2 層の銀ナノ粒子薄膜を作製した。ナノインデンテーション法を用いてナノ粒子薄膜の力学特性を測定した。図 3 に示すように、ソフト基板に積層薄膜の層数がわかりやすく分布している。基板、単層ナノ粒子膜および 2 層ナノ粒子膜のそれぞれの場所でフォース測定して、力学的応答の違いが明らかになった。単層薄膜のピークは 1.0 N/m に対して、2 層の場合は約 1.5 N/m になった。

##### ナノインデンテーション法による PDMS 基板上的の銀ナノ粒子単層と 2 層シートの力学特性評価

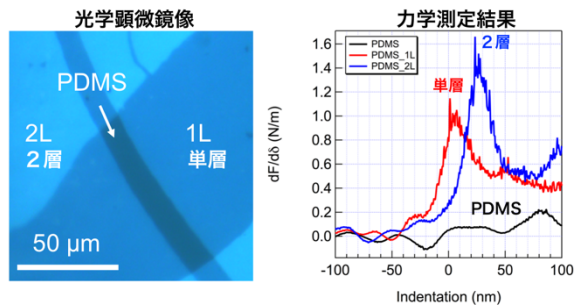


図 3. PDMS 上ナノ粒子薄膜の力学測定結果。

##### (3) ナノ空間で有機分子間の力学的相互作用の新しい物理モデルの提案

本研究では、2次元ナノ粒子シートの力学特性に適した新しい力学解析モデルを立案した。具体的には、ナノインデンテーション法による円形の自立型ナノ薄膜の力学測定においては、薄膜中心に垂直に力 F と薄膜中心点の垂直方向の変位 δ との関係に対する従来の理論式は (1) 式で示される。

$$F = \sigma_0^{2D}(\pi a) \left(\frac{\delta}{a}\right) + E^{2D}(q^3 a) \left(\frac{\delta}{a}\right)^3 \quad (1)$$

ここで、(1) 式の変位 δ と円形シート直径 a の比 δ/a の 1 次項の係数 k1 は  $k1 = \sigma_0^{2D} \cdot \pi \cdot a$  である。σ<sub>0</sub><sup>2D</sup> は 2次元の予張力係数で、ナノ粒子シートの場合の予張力は圧縮型であるため、σ<sub>0</sub><sup>2D</sup> は正值となる。ナノ粒子シートは、最初の数ナノメートルの変位 δ に対して、反発力 F が 1 次的に増大する。(1) 式右側の変位 δ/a の 3 次項の係数 k3 は  $k3 = E^{2D} \cdot q^3 \cdot a^2$  である。E<sup>2D</sup> は 2次元弾性率 (正值) で、変位 δ が大きくなると、3 次項の影響が大きくなり、F(δ) が 3 次曲線の傾向をしめすようになる。係数 q = (1.05 - 0.15ν - 0.16ν<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> はナノ粒子シートのポアソン比 ν に関する。これまでの報告では、ナノ粒子シートのポアソン比 ν は経験的に 0.20 ~ 0.40 が用いられている。しかし、図 3 に示す我々の最新の 2次元銀ナノ粒子シートの力学測定結果によると、従来の理論式 (1) が適用不可能であることがわかった。そこで、関係式 (1) に 2 次項を加えてみたところ (式 (2))、実験結果とよい一致を示した。

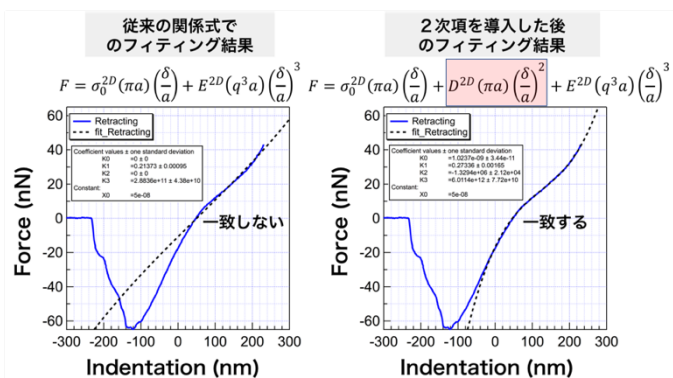


図 4. 自立 2次元銀ナノ粒子薄膜の力学特性結果と理論式との関係。

$$F = \sigma_0^{2D}(\pi a) \left(\frac{\delta}{a}\right) + D^{2D}(\pi a) \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 + E^{2D}(q^3 a) \left(\frac{\delta}{a}\right)^3 \quad (2)$$

ここで、2次項の係数  $k_2$  は負値になることがわかった。しかし、式 (2) における2次項の物理的意味は不明である。今後、この項の物理的意味を明らかにする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Pangpang Wang, Sou Ryuzaki, Lumei Gao, Shuhei Shinohara, Noboru Saito, Koichi Okamoto, Kaoru Tamada, and Sunao Yamada	4. 巻 125
2. 論文標題 Comparison of the mechanical strength of a monolayer of silver nanoparticles both in the freestanding state and on a soft substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 4301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1063/1.5063567">https://doi.org/10.1063/1.5063567</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Saito Noboru, Ryuzaki Sou, Wang Pangpang, Park Susie, Sakai Nobuyuki, Tatsuma Tetsu, Okamoto Koichi, Tamada Kaoru	4. 巻 57
2. 論文標題 Durability improvements of two-dimensional metal nanoparticle sheets by molecular cross-linked structures between nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 03EG10 ~ 03EG10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EG10">https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EG10</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Pangpang Wang, Kaoru Tamada, Sunao Yamada
2. 発表標題 Measurement of the Mechanical Strength of Single- and Multi-layered Metal Nanoparticle Sheets on Soft Polymer Substrates by Nano-indentation
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Pangpang Wang, Sou Ryuzaki, Shohei Araki, Noboru Saito, Koichi Okamoto, Kaoru Tamada
2. 発表標題 Tuning the physical properties of a silver nanoparticles sheet via immersion ligand exchange reaction
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Pangpang Wang, Sou Ryuzaki, Shohei Araki, Noboru Saito, Koichi Okamoto, Kaoru Tamada
2. 発表標題 Tuning the physical properties of a silver nanoparticles sheet via immersion ligand exchange reaction
3. 学会等名 International Conference on Advanced Materials Development & Performance (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Pangpang Wang, Sou Ryuzaki, Kaoru Tamada
2. 発表標題 Mechanical Strength of Nanoparticle Sheets on Soft Substrate
3. 学会等名 The 8th international symposium on surface science (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	玉田 薫  (Tamada Kaoru)		
研究協力者	岡本 晃一  (Okamoto Koichi)		