

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390096

研究課題名(和文) プラズモン増強場のナノイメージング

研究課題名(英文) Nano-imaging of plasmonically enhanced fields

研究代表者

石飛 秀和 (ISHITOBI, Hidekazu)

大阪大学・生命機能研究科・准教授

研究者番号：20372633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ構造近傍のプラズモン増強近接場光分布をアゾ系ポリマーの光誘起ポリマー移動現象を利用してマッピングを行った。金属ナノ構造として、単一の金ナノ粒子および銀ナノチップ(四角錐)を用いた。光照射後のポリマー表面のAFM像を取得することで、プラズモン増強近接場光の強度分布と偏向状態を推察した。推察した電場分布が有限差分時間領域法による電場分布の数値計算結果と一致したことから、本手法の有効性を確認した。さらにポリマーはフィルム面内方向には光誘起異方流動性によって、垂直方向には光勾配力によって移動したことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Plasmonically enhanced near-field distributions in the vicinity of metal nano structures were mapped by utilizing light-induced polymer movement of azo-polymers. As a metal nano structure, single gold nano particle and silver nano tip (square pyramid) were used. By obtaining AFM images of polymer surfaces after light irradiation, light intensity distributions and polarization states of plasmonically enhanced near-fields were inferred. Since the inferred field distributions were good agreement with field distributions calculated by a finite-difference time-domain method, the validity of the proposed method was verified. Moreover, polymers were moved by anisotropic photo-fluidic force and optical gradient force in the direction parallel and perpendicular to the film surface, respectively.

研究分野：分子ナノフォトニクス

キーワード：アゾ系ポリマー 光異性化 光誘起物質移動 光誘起異方流動性 光勾配力 プラズモニクス 増強電場 局在電場

1. 研究開始当初の背景

光異性化分子であるアゾベンゼン誘導体を側鎖に有するポリマー（アゾ系ポリマー）に光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化に伴い、入射光強度分布及び偏光状態に応じてポリマーの移動が誘起され、ポリマー表面に凹凸が刻み込まれる。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。記録された凹凸は光学的に消去可能なので、光スイッチング、光メカニカル（光駆動）デバイスにも利用できる。

これまで光誘起ポリマー移動機構に関する研究は、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ポリマー表面に記録する表面レリーフグレーティングに焦点が置かれてきた。その強い偏光依存性から、光誘起ポリマー移動にはアゾベンゼンの光異性化（トランスロシス）とそれに伴う分子の配向現象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を持つ分子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を持つ分子が増加する。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。この分子配向現象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）。この状態で、トリガーフォースとして、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によってポリマーが移動すると考えられている。定性的には、光誘起異方流動性によって、ポリマーは入射した偏光方向へ且つ光強度の強い領域から弱い領域に移動することが分かっている。

申請者はこれまでに、高開口数の対物レンズによる単一集光スポットを用いてポリマー移動のインパルス応答を調べることで、ポリマーの光軸方向への移動に光勾配力が重要な働きをしていることを発見し、光誘起ポリマー移動のメカニズムの一端を解明してきた[Ishitobi et al., Opt. Express (2007)]。また金属チップ増強近接場光による単一ナノ光スポット照射によってポリマー移動を誘起した結果、光軸方向に増強された電場成分(E_z)による光勾配力によってポリマーはチップ先端に引き上げられ、回折限界を超えた分解能（ ~ 47 nm）で隆起状の構造物を作製することに成功している[Ishitobi et al.,

APL (2007)]。さらに、フィルム表面に対して垂直な偏光(E_z)成分のみを有する単一集光スポットを創り出すことで、 E_z 偏光場に対するポリマー移動のインパルス応答を調べた結果、ポリマーの移動方向がフィルムの膜厚によって反転することを発見した[Ishitobi et al., ACS Photonics (2014)]。このようなフィルム膜厚依存性はフィルム表面に対して平行な偏光(E_x)では見られず、 E_z 偏光特有の現象である。また、フィルム膜厚が 37 nm では、光を照射しているにもかかわらず、ポリマー移動が全く誘起されないという特異な現象も発見した。この現象も光誘起異方流動性によるポリマー移動の原理単独では説明がつかず、それに対向する力である光勾配力の存在を示唆している。このように E_z 偏光によるポリマー移動機構においても、光誘起異方流動性と光勾配力の両方が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不明である。光誘起ポリマー移動の様々な応用、特に以下に述べる光ナノイメージングへの応用を目指す場合、既知である E_x 偏光によるポリマー移動機構だけでなく、 E_z 偏光によるポリマー移動メカニズムを解明し、3次元すべての偏光成分に対するポリマー移動機構の理解が必要不可欠である。

近年、金属ナノ構造体と光との相互作用によるプラズモン共鳴を利用した光技術「プラズモニクス」が注目を集めている。プラズモン共鳴とは、金属内部の自由電子が光とカップリングすることで共鳴的に振動し、電場を増強する効果である。このプラズモン共鳴による電場増強効果を利用した、高密度光記録、高感度バイオセンサー、高感度分析機器、高変換効率有機太陽電池などが期待を集めている。またこのプラズモン共鳴現象は、負の屈折率・透明マントなど光学の常識を覆す人工光学材料「メタマテリアル」の機能発現原理にもなっている。このプラズモン共鳴現象を制御・応用するには、増強電場分布を観察する必要があるが、光の波動性に基づく回折限界のため、実験的に観察することができない。そのため数値計算に頼っているのが現状であり、実験的にプラズモン増強場をナノ分解能で観察できるナノイメージング法が切望されている。

2. 研究の目的

本研究では光誘起ポリマー移動現象を利用して、光の回折限界によって観察できない金属ナノ構造体近傍のプラズモン増強場（強度分布及び偏光状態）をフィルムの凹凸として転写することで、ナノ空間分解能で可視化する。そのために、金属ナノ構造のサイズ・形状を制御し偏光状態及び強度分布の完全に制御されたナノ光源を用いることでポリマー移動機構を解明するとともに、本手法によるプラズモン増強場のナノイメージング法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

アゾ系ポリマーとして、poly(Disperse Red 1 Methacrylate)(PMA-DR1)を用いた。Disperse Red 1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、誘起されるポリマー移動は光強度・偏光状態に非常に敏感である。

金属ナノ構造として金ナノ粒子を用いた。まずシランカップリングによりカバーガラス上に金ナノ粒子を固定した。次にスピコート法によりアゾ系ポリマーフィルムを塗布した。フィルムの膜厚は原子間力顕微鏡(AFM)による測定で求めた。このサンプルにPMA-DR1フィルムの吸収バンドに対応する波長532 nmのレーザー光を照射した。その際far-field成分によるポリマー移動を防ぐため、光強度分布が面内に様になるように、十分に拡大した平行光を入射光として用いた。このレーザー光照射によって金ナノ粒子周囲にプラズモン増強近接場光を発生させ、誘起されたフィルム表面の形状変化をAFMで測定した。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た。

Ez成分を効率的に増強する金属ナノ構造体として、銀ナノチップ(四角錐)を集束イオンビーム加工によってガラス基板上に作製した。AFMによる観察結果から、底辺の長さ100 nm、高さ35 nmであることが分かった。またデザイン通りの円錐構造ではなく、エッジがなまった構造になっていることが分かった。この構造の上に、アゾ系ポリマーをスピコートした。スピコート後のAFM測定から、アゾ系ポリマーの表面は、下部の銀ナノチップ構造を反映せず、フラットであることが確認できた。また銀ナノチップの頂上からのフィルム表面までの距離は10 nmであった。

4. 研究成果

単一の金ナノ粒子周囲のプラズモン増強場のナノイメージングを行った。サンプルとして、直径50, 80 nmの金ナノ粒子を用いた。それぞれポリマーフィルムの膜厚は30, 50 nmであった。またAFMの位相像より、ナノ粒子の直上にはフィルムがなく、ナノ粒子が剥き出しの状態であることが分かった。入射偏光はフィルム面内に平行な直線偏光を用いた。照射光強度は100 mW/cm²、照射時間は750 sであった。AFM測定の結果、直径50 nmの金ナノ粒子では偏光方向(x)のみに形状変化が見られたが、直径80 nmの金ナノ粒子では偏光方向(x)だけでなくその垂直方向(y)にも形状変化が見られた。有限差分時間領域(FDTD)法による計算結果から、Ex成分は金ナノ粒子の両側面(x方向)に、Ey成分は対角線上に4カ所局在することが分かった。また、Ex成分とEy成分の比は金ナノ粒子の直径とアゾ系ポリマーフィルムの膜厚に強く依存することが分かった。これらの結果が

ら、それぞれ異なる光強度分布を持つEx成分とEy成分の強度比が形状変化の重要なファクターであることが分かった。

フィルム面内に垂直な偏光による単一金ナノ粒子周囲のプラズモン増強近接場光分布のイメージングを行った。サンプルとして直径50 nmの金ナノ粒子を用いた。スピコート法によりアゾ系ポリマーフィルムを160 nm塗布した。このサンプルフィルム表面に対して垂直な偏光(Ez)場を創るため、レーザー光を高角度(77°)で斜め入射した。照射光強度は100 mW/cm²、照射時間は750sであった。AFM測定の結果、レーザー光が入射する側に凹形状が形成され、透過する側に凸形状が形成されることが分かった。つまり、金ナノ粒子周囲のポリマーが入射光側から透過光側に移動したことが分かった。金ナノ粒子がない場合についても同様の実験を行ったが、表面形状の変化は見られなかった。よって、この非対称的な表面形状変化は金ナノ粒子周囲に誘起された近接場光によるアゾ系ポリマーの移動から生じたものであると考えられる。またFDTD法による数値計算結果から、予想通り、金ナノ粒子直上にEz成分を有する増強場近接場光が分布することが分かったが、同時にレーザー光が透過する側にEz成分より小さいながらもEx成分を有する増強場近接場光が分布することが分かった。つまり金ナノ粒子の周囲にはEz成分だけでなくEx成分も増強されることが分かった。空間的に非対称な形状変化は、非対称的に分布するEx成分による寄与が無視できないことに由来すると考えられる。

Ez成分を効率的に増強する金属ナノ構造体として銀ナノチップ(四角錐)を用いて、プラズモン増強場のナノイメージングを行った。フィルム表面の法線に対して80°の高入射角でレーザー光をフィルムに照射した。入射光の偏光として、入射面と平行な直線偏光(P偏光)を用いた。照射光強度は73 mW/cm²、照射時間は250sであった。AFM測定の結果、等方的にフィルムが凹み、その中心である銀ナノチップの頂点にわずかに突起が形成されていることが分かった。この突起の幅が銀ナノ構造の幅に比べて小さいことから、突起は銀ナノ構造の先端が剥き出ているのではなく、その上部に残ったアゾ系ポリマーであると考えられる。FDTD法で計算した各電場成分(Ex, Ey, Ez)の強度分布と比較した結果、フィルム面内方向には光誘起異方流動性による力によって銀ナノチップ構造の頂点を中心にして放射状に外向きの力が、垂直方向には光勾配力によってフィルムを凹ませる方向に力が働いたことが分かった。

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5件)

X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Formation of fluorescent platinum nanoclusters using hyper-branched polyethylenimine and their conjugation to antibodies for bio-imaging," *RSC Advances* **6**(12), 9709-9716 (2016), 査読有, DOI: 10.1039/C5RA24522B

石飛秀和、「光で動くポリマー」、生産と技術、Vol.67, No.4, pp.73-76 (2015), 査読無

H. Ishitobi, I. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hayazawa, Z. Sekkat, S. Kawata, and Y. Inouye, "Nanomovement of Azo Polymers Induced by Longitudinal Fields," *ACS Photonics* **1**, 190-197 (2014), 査読有, DOI: 10.1021/ph400052b

X. Huang, K. Aoki, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Preparation of Pt Nanoclusters with Different Emission Wavelengths and Their Application in Co²⁺ Detection," *ChemPhysChem* **15**, 642-646 (2014), 査読有, DOI: 10.1002/cphc.201301115

H. Morimura, S. Tanaka, H. Ishitobi, T. Mikami, Y. Kamachi, H. Kondoh, and Y. Inouye, "Nano-Analysis of DNA Conformation Changes Induced by Transcription Factor Complex Binding Using Plasmonic Nanodimers," *ACS Nano* **7**, 10733-10740 (2013), 査読有, DOI: 10.1021/nn403625s

[学会発表](計 24 件)

X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Bio-Imaging of Cancer Cells Using Polymer-Stabilized Platinum Nanoclusters as Fluorescent Probes," 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東工大 大岡山キャンパス(東京)、2016 年 3 月 19 ~ 22 日

S. Refki, S. Hayashi, Z. Sekkat, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Metal-insulator-metal plasmonic sensor for high sensing sensitivity," *Nanophotonics in Asia 2015*, 大阪大学 中之島センター (Osaka), Dec. 10-11, 2015.

X. Huang, K. Tsutsukawa, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Polymer-stabilized fluorescent platinum nanoclusters," *Nanophotonics in Asia 2015*, 大阪大学 中之島センター (Osaka), Dec. 10-11, 2015.

S. Refki, S. Hayashi, H. Ishitobi, Z. Sekkat, Y. Inouye, and S. Kawata, "Anticrossing behavior of surface plasmon polariton dispersions in metal-insulator-metal structure," *The*

76th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia, 名古屋国際会議場(Nagoya), Sep. 13-16, 2015.

X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Synthesis of polymer ligand stabilized fluorescent platinum nanoclusters and their applications as metal ions sensor and bio-imaging fluorophore," *The 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition*, Boston(USA), Aug. 16-20, 2015.

H. Ishitobi, T. Kobayashi, and Y. Inouye, "Light-Induced Polymer Movement and its Application to Nano-Imaging," *Japan-Morocco Handai Project on Functional Nanophotonics: Kick-Off Workshop*, Rabat(Morocco), Feb. 25-26, 2015.

H. Ishitobi, T. Kobayashi, and Y. Inouye, "Plasmonically Enhanced Field Mapping using Photo-sensitive Polymer," *Japan-Singapore Workshop on Nanophotonics, Plasmonics, and Metamaterials*, Singapore, Dec. 11-12, 2014.

K. Somekawa, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Single Molecule FRET Combined with Defocus Imaging," *Japan-Singapore Workshop on Nanophotonics, Plasmonics, and Metamaterials*, Singapore, Dec. 11-12, 2014.

K. Somekawa, H. Ishitobi, and Y. Inouye "Single Molecule FRET Combined with Defocus Imaging," *The 75th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia*, 北海道大学(北海道), Japan, Sep. 17-20, 2014.

井上康志、Huang Xin、石飛秀和、"超分岐ポリマーを用いた蛍光性プラチナ・ナノクラスターの合成," 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(北海道)、2014 年 9 月 17 ~ 20 日)

X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye "Polymer ligand protected fluorescent platinum nanoclusters and their application," *International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC)* Centennial Hall Kyushu University School of Medicine (Fukuoka), Sep. 7-12, 2014.

Z. Sekkat, H. Ishitobi, I. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hayazawa, S. Kawata, and Y. Inouye, "Nanopatterning of azo-polymers: light polarization and film thickness effects," *Optics &*

Photonics 2014, San Diego (USA), Aug. 17-21, 2014.

児林貴洸、石飛秀和、井上康志、"アゾ系ポリマーの光誘起ポリマー移動現象を利用した金ナノ粒子の近接場光マッピング、"第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学(東京)、2014年3月17~20日

H. Morimura, M. Oki, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Optical nano-investigation of DNA conformation change induced by transcription factors," UK-Japan Workshop on Nanophotonics, Metamaterials and Plasmonics, 大阪大学中之島センター (Osaka), Mar. 14, 2014.

T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Near-field mapping of single gold nano-particles using photo-induced polymer movement of azo-polymers," UK-Japan Workshop on Nanophotonics, Metamaterials and Plasmonics, 大阪大学中之島センター (Osaka), Mar. 14, 2014.

T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Near-field optical mapping of single gold nano-particles using photo-induced polymer movement of azo-polymers," 応用物理学会関西支部平成25年度第3回講演会、大阪大学フォトリクスセンター(大阪)、2014年2月28日

T. Tokuyama, K. Aoki, X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Photoluminescent Platinum Nanoclusters," 応用物理学会関西支部平成25年度第3回講演会、大阪大学フォトリクスセンター(大阪)、2014年2月28日

X. Huang, K. Aoki, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Facile preparation of fluorescent platinum nanoclusters with different emission wavelengths using hyperbranched PEI as the stabilizing agent," Japan Taiwan Bilateral Conference on Biomedical and Plasmonic Imaging, 台北(中国), Feb. 25-26, 2014.

M. Oki, H. Morimura, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Plasmonic nanodimers for investigation of DNA conformation change induced by transcription factors," Japan Taiwan Bilateral Conference on Biomedical and Plasmonic Imaging, 台北(中国), Feb. 25-26, 2014.

H. Morimura, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Real-time observation of DNA conformation change using plasmonic nanodimers," International Workshop

on Atomically Controlled Fabrication Technology, 大阪大学中之島センター (Osaka), Feb. 5-6, 2014.

21 K. Aoki, X. Huang, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Photoluminescent platinum nanoclusters," UV-DUV Plasmonics and Nanophotonics Workshop (UPN2013), 大阪大学銀杏会館(Osaka), Oct. 28-29, 2013.

22 T. Kobayashi, H. Ishitobi, and Y. Inouye, "Light Induced Polymer Nanomovement," 応用物理学会関西支部平成25年度第2回講演会、奈良先端科学技術大学院大学(奈良)、2013年10月9日

23 H. Morimura, H. Ishitobi, T. Mikami, Y. Kamachi, H. Kondoh, and Y. Inouye, "Real-time observation of DNA conformational change using gold nanodimers," The 74th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia, 同志社大学(京都), Sep. 16-20, 2013.

24 石飛秀和、"集光スポット場によるアゾ系ポリマーの光誘起ポリマーナノ移動、"第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス(京都)、2013年9月16~20日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石飛 秀和 (ISHITOB I, Hidekazu)
大阪大学・生命機能研究科・准教授
研究者番号：20372633