

## 光で動くポリマーを利用したナノイメージング

### [1] 組織

代表者：石飛 秀和  
(大阪大学大学院生命機能研究科)

対応者：小野 篤史  
(静岡大学電子工学研究所)

### [2] 研究経過

光吸収によって分子構造が可逆的に変化する光異性化分子(アゾベンゼン基)を側鎖に有するポリマーに光を照射すると、ポリマーが空間的に移動し、その結果入射した光の強度分布及び偏光状態を反映した凹凸がポリマー表面に形成される。本研究ではこの現象を利用して、測定対象であるナノ構造体周囲に局在した光電場分布を、ポリマーの凹凸として転写することで、高空間分解能(ナノレベル)で光イメージングすることを目的としている。

本プロジェクトは本年度が2年目であった。前年度はポリマーフィルムに垂直な偏光( $E_z$ )を用いたポリマー移動現象のメカニズムを詳細に調べた。今年度は、実際に金ナノ粒子に局在したプラズモン増強近接場光のナノイメージングを試みた。また有限差分時間領域(FDTD)法による電場分布の数値計算を行い、実験結果と比較した。

以下、研究活動状況の概要を記す。

研究打ち合わせ：随時(電子メールによる報告、議論)

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

サンプルとして、アゾ系ポリマーである 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。スピコート法により、薄膜フィルムを作製した。光源には、PMA-DR1 フィルム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た。誘起されたポリマー移動による凹凸を原子間力顕微鏡 (AFM) で測定し評価した。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。

単一の金ナノ粒子周囲のプラズモン増強場のイメージングを行った。サンプルとして直径 50 nm および 80 nm の金微粒子を用いた。まずシランカップリングによりカバーガラス上に金微粒子を固定した。次にスピコート法によりアゾ系ポリマーフィルムを 50 nm の金ナノ粒子に対して 30nm および 80 nm の金ナノ粒子に対して 50nm 塗布した。これら粒子径に対する依存性を調べるため、粒径に対するフィルム膜厚の比を両者で同一にした。光照射前の AFM 位相像より、微粒子の直上にはフィルムがなく、微粒子が剥き出しの状態であることが分かった。このサンプルに波長 532 nm のレーザー光を照射した。その際光強度分布が面内に一樣になるように、入射光を平行光とした。偏光はフィルム面内に平行な直線偏光 ( $x$ ) を用いた。入射光強度は 100mW/cm<sup>2</sup>、照射時間は 750 s であった。

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、垂直方向( $y$ )にも形状変化が見られた。FDTD 法による計算結果から、 $E_x$  成分は金ナノ粒子の両側面 ( $x$  方向) に、 $E_y$  成分は対角線上に四ヶ所局在することが分かった。また  $E_x$  成分と  $E_y$  成分の比は金属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。これらの結果から、それぞれ異なる光強度分布を持つ  $E_x$  成分と  $E_y$  成分の強度比が形状変化の重要なファクターであると考えられる。

#### (3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトによって、それぞれの得意とする研究分野が有機的に結合することで、研究が飛躍的に進展することができた。また研究者ネットワークを拡大することができた。

本プロジェクトで実証された新たなナノイメージング法の開拓によって、今後様々な形状を有する金属ナノ構造体周囲のプラズモン増強場分布を可視化可能であり、プラズモニクスの分野に大きく貢献できると思われる。

### [4] 成果資料 (以下 10.5 ポイント)

(1) 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, Aug. 17-21, 2014).

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

(3) 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).

出張報告

なし