

## 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3年目であった。前年度は金ナノ粒子に局在したプラズモン増強近接場光の  $E_x$  および  $E_y$  成分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。今年度は、 $E_z$  成分を効率的に増強する金属ナノ構造体を作製し、その上にアゾ系ポリマーを塗布することで、プラズモン増強近接場光の  $E_z$  成分のマッピングを試みた。また FDTD 法による電場分布の数値計算結果と実験結果と比較することで、 $E_z$  成分によるポリマー移動のメカニズムを考察した。

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

プラズモン増強近接場光の  $E_z$  成分を増強する金属ナノ構造体として銀ナノチップ(四角錐)を作製した。まずガラス基板上に銀をスパッタ成膜し、集束イオンビーム加工によって銀ナノチップ構造を作製した。原子間力顕微鏡(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、アゾ系ポリマーである poly(Disperse Red 1 Methacrylate) (PMA-DR1) をスピコート

した。スピコート後の AFM 測定(図 1) 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。

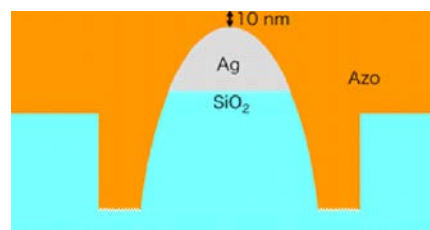


図 1 光照射前の銀ナノ構造とアゾ系ポリマーフィルムの断面図

$E_z$  成分を効率的に励起するため、フィルム表面の法線に対して  $80^\circ$  の高入射角で波長 532 nm の半導体レーザー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  $73 \text{ mW/cm}^2$ 、照射時間は 250 s であった。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。

光照射後の AFM 像(図 2) から、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。

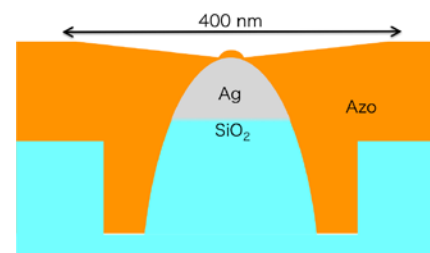


図 2 光照射後の銀ナノ構造とアゾ系ポリマーフィルムの断面図

まず、x 方向(偏光方向)および z 方向(フィル

ム表面に対して垂直方向) へのポリマーの動きについて考える。今回の実験結果から考えると、 $x$  方向には銀ナノチップ構造の頂点を中心にして外向きの力が、 $z$  方向には下向きの力が働いたと考えられる。FDTD法で計算した  $xz$  平面内での各電場成分 ( $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$ ) の強度分布から、光勾配力によってポリマーは銀ナノチップ頂点に向かって移動し、かつ  $E_x$  成分による光誘起異方流動性の誘起によって、 $x$  方向には銀ナノチップ構造の頂点を中心にして外向きの力が、 $E_z$  成分による光誘起異方流動性の誘起によって  $z$  方向には上向きの力が働いたと考えられる。実験結果を説明するには、 $E_x$  成分による光誘起異方流動性による力が光勾配力の  $x$  成分より強く、かつ光勾配力の  $z$  成分の方が  $E_z$  成分による光誘起異方流動性による力より強く働いたと考えられる。

次に、 $y$  方向および  $z$  方向へのポリマーの動きについて考える。今回の実験結果から考えると、 $y$  方向には銀ナノチップ構造の頂点を中心にして外向きの力が、 $z$  方向には下向きの力が働いたと考えられる。FDTD法で計算した  $yz$  平面内での各電場成分 ( $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$ ) の強度分布から、光勾配力によってポリマーは銀ナノチップ頂点に向かって移動し、かつ  $E_y$  成分による光誘起異方流動性の誘起によって、 $y$  方向には銀ナノチップ構造の頂点を中心にして外向きの力が、 $E_z$  成分による光誘起異方流動性の誘起によって  $z$  方向には上向きの力が働いたと考えられる。実験結果を説明するには、 $E_y$  成分による光誘起異方流動性による力が光勾配力の  $y$  成分より強く、かつ光勾配力の  $z$  成分の方が  $E_z$  成分による光誘起異方流動性による力より強く働いたと考えられる。

これらの結果から、面内 ( $x,y$ ) 方向に対しては光誘起異方流動性による力が強く働き、 $z$  方向には光勾配力が強く働くということが分かった。

### (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、研究を飛躍的に進展させることができた。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考える。

## [4] 成果資料

- (1) 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)