

研究報告書

「局在プラズモン制御による光駆動ナノモーター創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年12月～2019年3月

研究者: 田中 嘉人

1. 研究のねらい

光の運動量変化に基づく放射圧(光圧)を利用したレーザーマニピュレーションは、1986年に Ashkin 等に提案されて以来、微小空間の非破壊操作技術として数多くの研究開発が進められ、微小マシンの駆動方法として応用範囲を拡大してきた。例えば、光圧駆動のマイクロポンプ・バルブは、従来よりも小型化が可能であり、マイクロ流体工学や Lab on a chip への応用が期待される。また近年、液中サンプルを 100fN オーダーでナノカクイメーシング可能な光圧駆動プローブ顕微鏡が報告された。このような光駆動マシンは、レーザー集光位置の高速走査、光変調デバイスを用いたレーザー光の空間強度分布の制御、偏光・位相の空間分布を制御したベクトルビームの利用等、レーザー光を制御・構造化することにより、精密で複雑な操作が実現されてきた。しかしながら、伝搬光の空間パターンニングにより光運動量をデザインして光圧を制御するレーザーマニピュレーションの場合、光の回折限界を避けることはできず、光の波長スケールより微細な光圧分布を実現できないという問題点があった。

そこで私は、本さがけ研究で、光波長よりも小さい金属ナノ構造体の局在プラズモン共鳴(集団電荷振動)より光運動量を制御し、その反跳光圧が働くナノ構造体を微細加工技術でナノ空間に精密配列させることによって、伝搬光を用いたレーザーマニピュレーションでは原理的に不可能な回折限界を超える微細な光圧分布を実現し、図1で示すようにナノマシンを光駆動・制御するプラズモニックナノモーターを世界に先駆けて創出することを目指した。

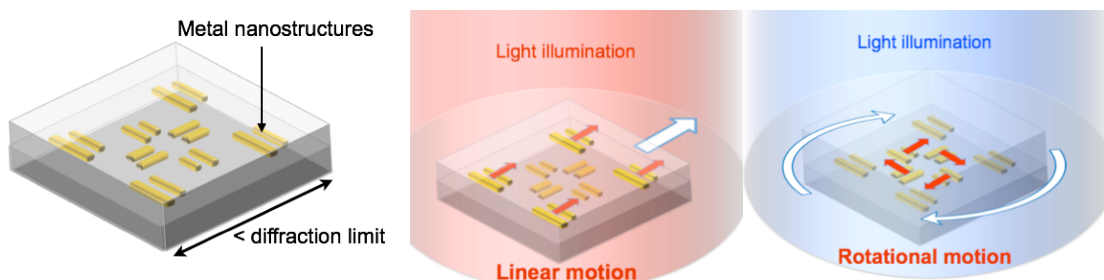


図1 プラズモニックナノモーター

2. 研究成果

(1) 概要

デザインされた局在プラズモンの位相分布により高指向性の側方光散乱を示す金ナノロッドペアを1方向に配列したサンプルの光駆動・制御を観察し、ロッドペアに働く面内光圧の実証およびプラズモニックリアモーターカーの実現に成功した。さらに、ロッドペアを回折限界以下のナノ空間に環状配列することによる光駆動回転モーターを実現し、伝搬光を用いたレーザーマニピュレーションでは不可能な回折限界を超える微細な光圧分布をナノロッドペアの配列により生み出せることを世界に先駆けて明らかにした。

様々な特徴・機能を持つナノモーターの創出に向けて、ナノ構造の局在プラズモン制御により新奇光圧作用を実験・シミュレーションより見出した。具体的には、外部操作性の高いナノモーターに向けて、入射偏光により指向性側方散乱を3方向に制御できる三角ナノプリズムを見出した。また、入射光強度に対して非線形に応答するナノモーターに向けて、1次の分極と2次の非線形分極を異なるプラズモンモードに結合することで、第二高調波の放射方向を側方一方向に制御するYVナノ構造を明らかにした。

高精度なナノモーターをデザインするために、本研究で取り扱うような複雑な単一金属ナノ構造体に働く光圧を正確に定量計測する新しい手法を開発した。これにより、ナノ構造体に働く光圧とともに従来難しかった光トルクについて、世界最高レベルである50fNと100pN・nmの分解能で計測できることを示した。

(2) 詳細

研究テーマ A「デザインされた金属ナノロッドペアの配列による光駆動ナノモーターの実現」

光波長よりも小さい金属ナノロッドに光を照射すると、等方的な光散乱(双極子放射)が起こり、光の運動量変化より伝搬方向に押す光圧が作用する。一方、長さによってプラズモン振動の位相差が $\pi/2$ 異なる二つの金属ナノロッドを、波長の1/4の距離隔てて配置した場合、入射光の波数ベクトルに垂直な構造面内の一方向に高強度の光散乱を示す。この一方向側方散乱プロセスにおける光運動量変化に着目し、実験で使用する光波長(700nm~1000nm)や周辺媒質(SiO₂)に対して、ロッド長、ロッド間距離、材質をパラメーターにナノロッドペアに働く光圧の電磁場シミュレーション解析を行い、ブラウン運動に打ち勝つ2.5pN(10mW/ μm^2)の面内光圧を生み出す金ナノロッドペア(図2(a))を設計し

図2(a)金ナノロッドペア、(b)SEM像と(c)その一方向側方散乱した。金ナノロッドペアの作製は電子線リソグラフィ/リフトオフ法により行い、dose量や現像プロセス等を最適化することで、数%のサイズ誤差内で設計通りの作製を可能にした(図2(b))。また、ナノ構造体と基板の接着層が面内光圧の大きさを1/3に減少させることをシミュレーションから見出し、接着層のいらぬリフトオフプロセスを開発した。このナノロッドペアに長軸方向に直線偏光した光を照射した際の光散乱パターンが図2(c)であり、指向性の高い側方散乱が確認できた。ナノロッドペア上にSiO₂を300nm積層して埋め込み、電子線リソグラフィの二重露光技術とドライエッチング技術を組み合わせて、ナノロッドペアを包含したSiO₂マイクロ構造を作製・液中分散させるプロセスを開発した。

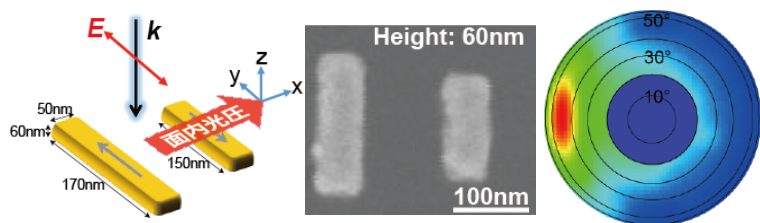


図2(a)のナノロッドペアを一方向に配列したSiO₂構造を作製した(図3(a))。シリンドリカルレンズを用いて、図で示すようにレーザー光をライン状に集光をすることで、液中のサンプルを光捕捉した。サンプル形状を直方体にする事でラインに沿って配向することを可能にし、ナノロッドの向きに対する照射光の偏光方向を制御できるようにした。ロッド長軸方向に直線偏光した光照射によりサンプルがラインに沿って直線運動を開始し、偏光方向を90度回転することで停止する様子を観察することができた。これにより、ナノロッドペアに働く面内光圧を実証

するとともに、プラズモニックリニアモーターカーの実現に成功した。今度は、金ナノロッドペアを回折限界以下の間隔で環状に配列したサンプルを作製し、直線偏光照射による回転運動を実現した(図 3(b))。

これは、伝搬光を用いたレーザーマニピュレーションでは原理的に不可能な回折限界を超える微細な光圧分布を、ナノロッドペアの配列により生み出せることを示す重要な結果である。また、本研究を通じて回折限界を超えた分解能でナノモーターを自由にデザインできることが明らかになったので、今後、様々な光駆動ナノアクチュエータの創出が期待できる。

以上の結果を通じて強調したいのは、リニアモーターは照射光の運動量ベクトルに直交し、回転モーターの照射光は角運動量を持たない直線偏光であり、いずれも照射光の運動量に基づく動作ではない。つまり、従来の照射光の運動量をデザインして光圧を制御するレーザーマニピュレーションとは全く異なる、ナノ物性が拓く新しい光操作法を創出することができた。

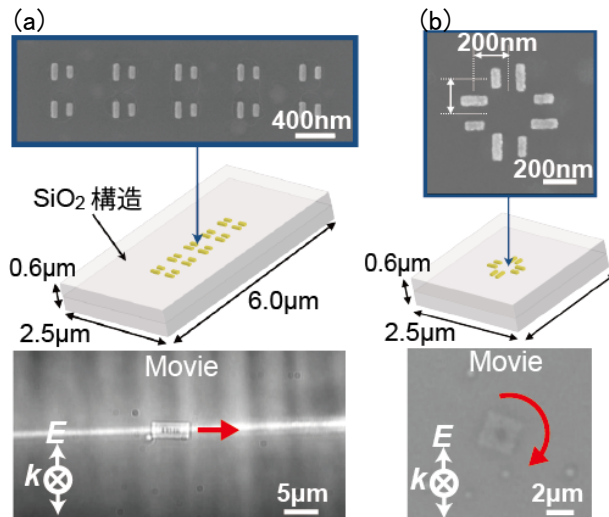


図 3 (a)リニアモーターと(b)回転モーター

研究テーマ B「局在プラズモン制御による新奇光圧作用の探索」

様々な特徴・機能を持つナノモーターを創るために、金属ナノロッドペアに働く面内光圧だけでなく、ナノ構造の局在プラズモンを制御して新奇光圧作用を探索した。

1. 単一三角ナノプリズムの光散乱特性と面内光圧作用

図 4 で示す三角プリズム形状をした単一の金ナノ粒子が、双極子と四重極子の局在プラズモン干渉に基づく位相制御によって、ナノロッドペアと同様の一方方向散乱を示し、入射光の直線偏光や円偏光に応じて3つの異なる散乱方向にパッシブ制御できるナノフォトニック偏光ルーターとして機能することを実験・シミュレーションより見出した。そこで生じる光運動量変化から、入射偏光により面内光圧の方向を大きさ一定で 360 度制御可能であることをシミュレーションで確認しており、外部制御性の高いナノモーターとしての展開が期待される。また、金ナノプリズムは化学合成による大量生産が可能であり、プラズモニックナノモーターの実用を考える上で重要である。

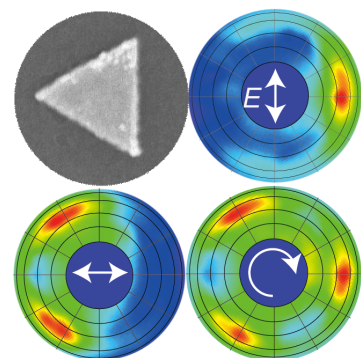


図 4 光散乱パターンへの偏光依存

2. ナノ構造体の第二高調波放射モード制御と非線形光圧作用

金属は中心対称性があるために 2 次の非線形分極は生じないが、金属表面では中心対称性の破れからこの制限が回避され第二高調波が発生する。しかし、表面で生じる 2 次の非線形分極分布は複雑なため、その放射パターンやモードの制御は難しいとされてきた。そこで私

は、ナノ構造体の形状を工夫して、2 次の非線形分極を局在プラズモン固有モードに結合させるという独自のアイデアによって、第二高調波(SHG)の放射モード制御を研究した。1 次分極と 2 次の分極が結合する2つのプラズモンモードを同時に制御することで、レイリー散乱を対称な双極子放射、SHG の放射方向を側方一方向に制限する VY ナノ構造(図 5(a))を実験・シミュレーションで見出した。これにより、線形な光圧から分離して、SHG の反跳による非線形な面内放射圧が有効に働くので、非線形リニアナノモーターへの展開が期待できる。また、ナノ構造から生じる SHG の放射パターン、位相、偏光を測定・解析することで、線形プロセスでは禁制な局在プラズモンモードの遷移が非線形プロセスによって許容になるということを見出した。この特性を活かしてナノ構造をデザインすることで、直線偏光した光照射によって十字ナノ構造体(図 5(b))がラジアル偏光の SHG を生み出すことを実験・シミュレーションにより明らかにした。つまり、波長と偏光を同時に変換するナノサイズ光学素子が可能になるので、例えば、直線偏光の光照射により円偏光の SHG が生み出せれば、光の角運動量保存則から非線形トルクモーターの創出も期待される。

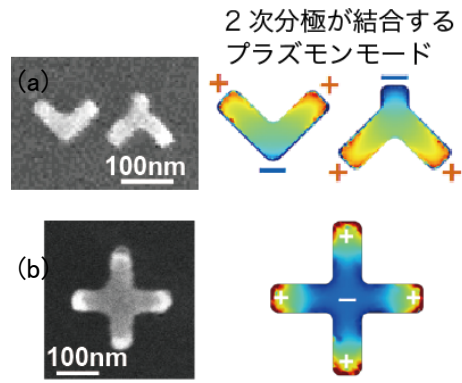


図 5 (a)VY ナノ構造 (b) 十字ナノ構造

研究テーマ C「単一金属ナノ構造体に働く光圧の定量計測法の開発」

高精度なナノモーターをデザインする上で、単一金属ナノ構造体に働く光圧を正確に定量計測することは極めて重要である。従来の光圧計測法では、ナノロッドペアのような複雑にデザインされたナノ構造に働く光圧を計測することは不可能であった。そこで、図 6 で示すような光駆動マイクロマシンにより単一ナノ構造に働く光圧を計測する全く新しい方法を考

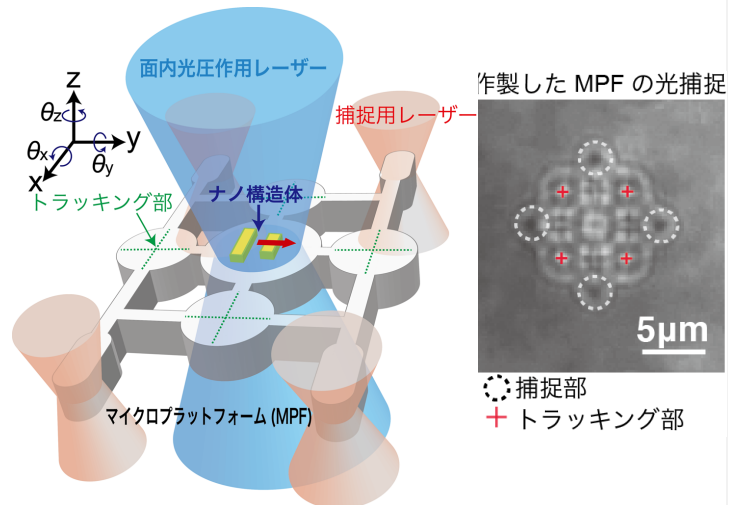


図 6 ナノ構造体に働く光圧の計測法

案・開発した。電子線リソグラフィの二重露光技術とドライエッチング技術を組み合わせることにより、単一金属ナノ構造体を中心に配置した SiO₂ マイクロ構造(マイクロプラットフォーム: MPF)を作製するプロセスを開発した。また、空間光位相変調器で4つの集光レーザービームを生成し、MPF の 3 次元的な捕捉・操作を実現した。MPF の4つのトラッキング部から測定される位置揺らぎを統計熱力学的に解析することにより、並進だけでなく回転の捕捉ポテンシャルも得ることを可能にし、ナノ構造体に働く光圧とともに従来難しかった光トルクも同時に計測できることを見出した。本手法により、光圧ベクトルと光トルクが、それぞれ 50 fN(既報のポテンシャル解析による光圧計測のレコードと同程度)と 100pN・nm の感度・分解能で計測できる

ことを示した。さらに、MPF のリアルタイムな位置に応じて集光レーザービームの強度を変調して捕捉ポテンシャル形状をデザインする方法を考案し、力検出感度をさらに一桁向上させることに成功した。

3. 今後の展開

さきがけ研究期間に、1. 回折限界を超えた分解能でデザインした光駆動ナノモーターの実現、2. 局在プラズモン制御による新奇光圧作用の発見、3. ナノ構造に働く光圧計測法の開発を行い、プラズモニックナノモーターという新しい研究を創出した。今後の展開として、上記2のナノ構造体に働く新奇光圧の探索を非線形や角運動量という視点で進めるとともに、見出された光圧を上記3の方法を使って単一レベルで定量計測し、それら光圧が働くナノ構造体を組み合わせデザインして様々な特徴・機能を持つナノモーターを上記1のように実現することで、プラズモニックナノモーターを開拓していく。さらに、局在プラズモンと分子の相互作用による光運動量変化にも着目し、表面分子の濃度・種類やその会合状態、化学反応過程等により光圧が鋭敏に応答するナノ構造体を研究することで、微小マシンの運動を分子相互作用に基づきパッシブ制御するユニークな光駆動ナノモーターへ展開する。また、この分子センシングナノモーターは原理検証で終わらせず、Lab on a chip や化学ナノイメージング、メカノバイオロジーなど様々な分野へ応用していく。

4. 自己評価

本さきがけ研究をスタートした当初は、(1)長さの異なる金属ナノロッドペアに働く面内光圧と(2)ロッドペアの配列による回折限界を超えた光圧分布を、光駆動リニアモーター・回転モーターの実現・制御によって証明することを主な目的とした。NIMS 微細加工プラットフォームと東京大学超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点の2つのナノテクノロジープラットフォームの共用設備の異なる強みを巧く組み合わせ活用することでサンプル作製を実現し、ナノモーターの光駆動・制御の観察に成功した。これにより、当初の目的の大部分(上記(1)と(2)の実証)は達成されたと評価できる。また、本研究を通じて、伝搬光の空間パターンをデザインして光圧を制御する従来のレーザーマニピュレーションと異なる、局在プラズモンによりナノ物性をデザインして光圧を制御する独自の視点に基づく全く新しい超解像光マニピュレーションを発想することができた。さらに、光圧制御という視点でプラズモニックナノ構造を研究することで、プラズモニックナノモーターの可能性を外部制御や非線形という形で拡張できただけでなく、単一ナノ粒子フォトニック偏光ルーター、ナノ構造のSHG発生メカニズム解明、単一ナノ構造による波長・偏光変換素子など、興味深い成果も関連して数多く得られた。また、研究を進める中で、精密なナノモーターデザインに向けて、単一ナノ構造に働く光圧の定量評価が必要になると分かってきた。しかし、従来法では今回のような複雑な構造の光圧計測ができないため、新しい方法を考案・開発した。結果として、この光圧計測法は、従来法のような問題点(力感度、SN比、回転ブラウン運動、ナノ物質や光圧の制限等)を克服することになり、未解明が多いナノ物質に働く光圧研究の基盤技術になると期待される。また、ライフサイエンス等の分野において未開拓なfNオーダー相互作用力の計測技術としての将来性も意義深い。以上のように、さきがけ期間中に本研究は拡張・成長していき、当初の提案では想定されなかった多くの展開を示すことができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. * Yoshito Y. Tanaka and Tsutomu Shimura, “Tridirectional polarization routing of light by a single triangular plasmonic nanoparticle,” Nano Letters , Vol. 17, 3165–3170 (2017). |
| 2. Sanpon Vantasin, * Yoshito Y. Tanaka and Tsutomu Shimura, “Launching and control of graphene plasmon by nanoridge structures,” ACS Photonics , Vol. 5, 1050–1057 (2018). |
| 3. K. Akiyoshi, * Y. Y. Tanaka , T. Ishida, T. Shimura and T. Tatsuma, “Plasmonic–Diffractive Hybrid Sensors Based on a Gold Nanoprism Array” ACS Applied Nano Materials , DOI: 10.1021/acsanm.8b01829 (in press). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主な招待講演】

1. 田中嘉人, 「局在プラズモン制御による超解像光マニピュレーション」, 第15回プラズモニク化学シンポジウム, 首都大学東京, 2018年11月.
2. 田中嘉人, 「プラズモニクナノ構造による超解像光マニピュレーション」, 第6回フォトンクスのための材料研究会, 東京大学, 2018年11月.
3. 田中嘉人, 「局在プラズモン制御による超解像光トラッピング」, 応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会, 上智大学, 2017年12月.
4. 田中嘉人, 「局在プラズモン共鳴にあるナノ構造と光の新奇力学的相互作用」, 2017年度分子研研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 2017年8月.
5. 田中嘉人, 「局在プラズモン制御による光駆動ナノモーター」, 第64回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017年3月.

【受賞】

平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2018年4月)

「局在プラズモン制御による超解像光マニピュレーションの研究」

【解説/総説】

1. 田中嘉人, 「プラズモニクナノ構造体の光散乱制御とナノモーター応用」, 光技術コンタクト、日本オプトメカトロニクス協会(2018年12月号).
2. 田中嘉人, 「局在プラズモン制御による超解像光マニピュレーション」, 光アライアンス、日本工業出版(2016年3月号).