

量子の世界に足を踏み入れた 革新的光マニピュレータシステムの開発

所属： 大阪市立大学 理学研究科 物質分子系専攻

助成対象者：坪井 泰之

共同研究者：なし

概要

二度のノーベル賞に輝く光マニピュレーション科学の重要性は疑いようもない。光ピンセットにおいて、光圧が非常に小さくなるナノ物質(生体分子や分子集合体など)の捕捉と操作は未だとても難しいが、魅力ある挑戦すべき課題である。その実現のためには、光圧を増幅しなければならない。私たちは、そのために、三つのアプローチを提案している。すなわち、(1)局在プラズモンの利用、(2)ナノ構造の利用、それに(3)ナノ物質の共鳴励起効果の利用である。助成期間中は、特に(2)に注力した。ブラックシリコン(ナノ構造を付与したシリコン結晶)を用いるこの方法を私たちは Nanostructured-SemiConductor Assisted (NASSCA) 光ピンセットと呼んでいる。私たち開発したこの方法論の特徴や原理について研究した。そして。四つの捕捉モード切替えに成功した。

abstract

In the last decade, a breakthrough brought optical tweezers into the nano-world, overcoming the diffraction limit. This is called plasmonic optical tweezers (POT). POT are powerful tools used to manipulate nanomaterials. However, POT has several practical issues that need to be overcome. First, it is rather difficult to fabricate plasmonic nanogap structures regularly and rapidly at low cost. Second, in many cases, POT suffers from thermal effects (Marangoni convection and thermophoresis etc.).

Here, we propose an alternative approach using a nano-structured material that can enhance the optical force and be applied to optical tweezer. The material is metal-free black silicon (MFBS), the plasma etched nano-textured Si. We demonstrate that MFBS-based optical tweezers can efficiently manipulate small particles with characteristic features. The advantages of MFBS-based optical tweezers are: 1) simple fabrication with high uniformity over wafer-sized areas, 2) free from thermal effects detrimental for trapping, 3) switchable trapping between one and two - dimensions, 4) tight trapping because of no detrimental thermal forces, and so on. Fundamental mechanism underlying such efficient trapping were analyzed using FDTD simulation.

We call this technique NASSCA optical tweezers (Nano-Structured SemiConductor Assisted optical tweezers). This is the NON-PLASMONIC NOVEL optical tweezer. It is MFBS-assisted optical trapping.

研究内容

1. はじめに

「光ピンセット」は、光の力学作用である「光圧（ひかりあつ）」を用いたマイクロ・ナノ粒子操作技術である。A. Ashkin博士によって開発された光ピンセットは、レーザー光を顕微鏡の対物レンズを用いて集光することにより、溶液中に浮遊するマイクロメートルサイズの高分子微粒子や細胞・赤血球などを集光点で捕まえ操作できる^{1, 2)}。この集光レーザー型光ピンセットを用いれば、マイクロよりも更に小さなナノ物質操作も夢ではないかと期待されたが、極めて困難であるのが現状である。

これに対し、2017年に我々が発明した新奇光ピンセット「NASSCA (Nanostructured Semiconductor-Assisted)光ピンセット」は、従来の集光レーザー型や流行のプラズモン光ピンセットに比べ強固にナノ粒子を捕まえることができる。本技術の開発に際し我々は、ナノ構造を付与したシリコン基板（ブラックシリコン）に着目した。本稿では、NASSCA光ピンセットの機能と特徴について述べる³⁾。

2. ナノ構造による光圧の増大

光圧によりナノ粒子を効率的に捕捉するためには、光電場 E とその勾配を増大させるか、捕捉対象物の分極率 α を増大させる方策が考えられる。プラズモン光ピンセットは、光電場の増大に金や銀などのプラズモニックナノ構造体による電場増強効果を利用している^{4, 5)}。とくにナノメートルサイズで空隙（ナノギャップ）を形成するようナノ構造体を配置すると、光電場がナノギャップ間に局在することで入射光が数千倍以上に増強される。作製したナノギャップに共鳴光を照射すると、ギャップに接近したナノ粒子に強い光圧が作用することで、光捕捉される。これをプラズモン光ピンセットと呼び、近年光ピンセット研究で注目を集めるナノ粒子捕捉・操作技術である。しかしながら、プラズモニックナノ構造体を得るためにには精緻な構造設計と高度かつハイコストな作製技術が要求されるだけでなく、構造体の大面積化も容易ではない。

さらに、プラズモン光ピンセットは著しく高い電場増強能を示す一方、同時に捕捉を阻害する熱発生も伴うことが明らかとなった^{6, 7)}。この熱発生により、構造体近傍には 10^5 K/mオーダーの急峻な温度勾配が形成される。これにより熱対流ならびに熱泳動が引き起こされ、光捕捉が阻害されることがある。対策として、プラズモン構造体を銅などのヒートシンク上に作製したり⁸⁾、一度に光励起するプラズモン構造体の数を減らしたりすることで⁹⁾、熱発生を抑制している。これに対し、以下の述べるように我々が開発したNASSCA光ピンセットは熱発生を伴うことなく、効率的にナノ粒子を捕捉できることを明らかにした。

3. NASSCA光ピンセット

NASSCA光ピンセットは、ナノ構造を付与したシリコン基板（ブラックシリコン）を使用する。ブラックシリコンの作製法は多岐にわたり、反応性イオンエッチング、レーザー微細加工、電気化学エッチング、金属アシスト化学エッチングなどが報告されている¹⁰⁾。ブラックシリコンは、太陽電池の反射防止材として研究が進められており、近年では抗菌材料、ガスセンサなどへの応用も模索されている。そのような中、我々はブラックシリコンが従来の光ピンセットよりも優れた捕捉能を示すことを発見

した。

NASSCA光ピンセットで使用しているブラックシリコンは、反応性イオンエッチングにより作製した結晶性シリコン基板である。シリコンは金よりもはるかに廉価な材料である。SF₆/O₂混合ガスの流量とエッチング時間を制御することにより、結晶性シリコン基板表面には無数のナノニードルが形成される。反応性イオンエッチングはプラズモンナノ構造体を作製する電子線描画装置のような高価で大型の設備を必要とせず廉価な方法であり、大面積化も容易である。結晶性シリコンは可視～近赤外域の光を反射するが、ブラックシリコンにすることで表面の屈折率の空間的な分布勾配により反射が抑制される。このようなブラックシリコンの光学応答は、ナノニードルの長さと厚みの比（アスペクト比）に依存する。そして、アスペクト比はエッチング処理時間によりある程度制御できる。このような構造を有する表面近傍の電場増強度を電磁場解析により算出したところ、およそ4～5倍程度であった。これはプラズモンの電場増強度（ $\sim 10^4$ ）に比べ圧倒的に低い。一方で、ブラックシリコンへの非共鳴光への照射は、熱発生を伴わない大きな利点を有する。我々は、温度に応答して蛍光強度が変化する色素分子（2'、7' -Bis(carboxyethyl)-4 or 5-carboxyfluorescein）を用いて、近赤外光（波長808 nm）照射に伴うブラックシリコンの温度上昇度を計測したところ、熱発生が無視できるほど小さいことを明らかにした。Fig. 1に、このNASSCA光ピンセットの概念図を示した。

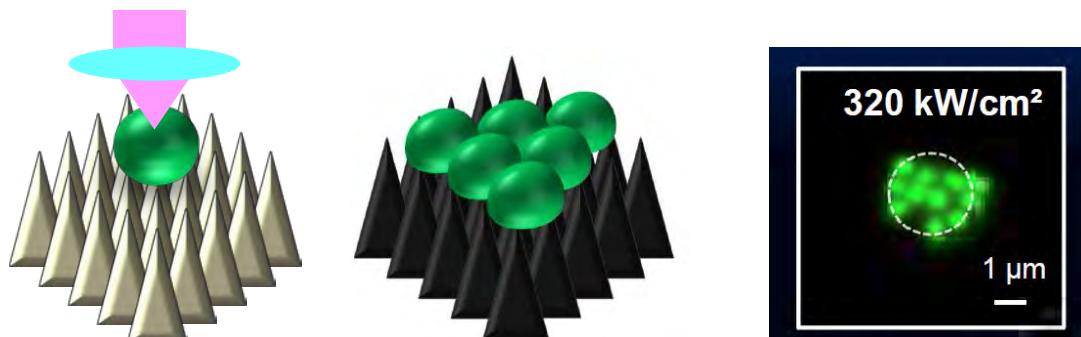


Fig. 1 NASSCA 光ピンセットの概念図

(a) 単一粒子の捕捉 (b) 複数粒子の捕捉 (c) 複数粒子の捕捉の写真

4. NASSCA光ピンセットによるナノ粒子のモード切替え型捕捉

NASSCA光ピンセットにより光捕捉した蛍光色素含有ポリスチレンナノ粒子（直径500 nm）の蛍光顕微鏡像をFig. 2(a)～(d) に示す。ブラックシリコン基板をポリスチレンナノ粒子が分散する水溶液と接し、そこに連続発振型の近赤外レーザー（波長808 nmもしくは1064 nm）を図中の円内に照射した。参考として、表面が平滑なシリコン（フラットシリコン）を用いた捕捉実験も行った。なお、これらの波長は結晶性シリコンの吸収端に近く、光吸収は非常に小さい。また、シリコンは熱伝導係数が非常に大きく、熱を逃がす働きが大きい。結果として、レーザー照射位置における発熱は無

視できる。

Fig. 2 に示すように、フラットシリコン、ブラックシリコンを使い分け、波長1064 nm の高強度照射 ($\sim \text{MW/cm}^2$) と、波長808 nmの弱い集光強度 (20 kW/cm^2) の、合計4種類の捕捉実験を行い、その挙動を比較した。

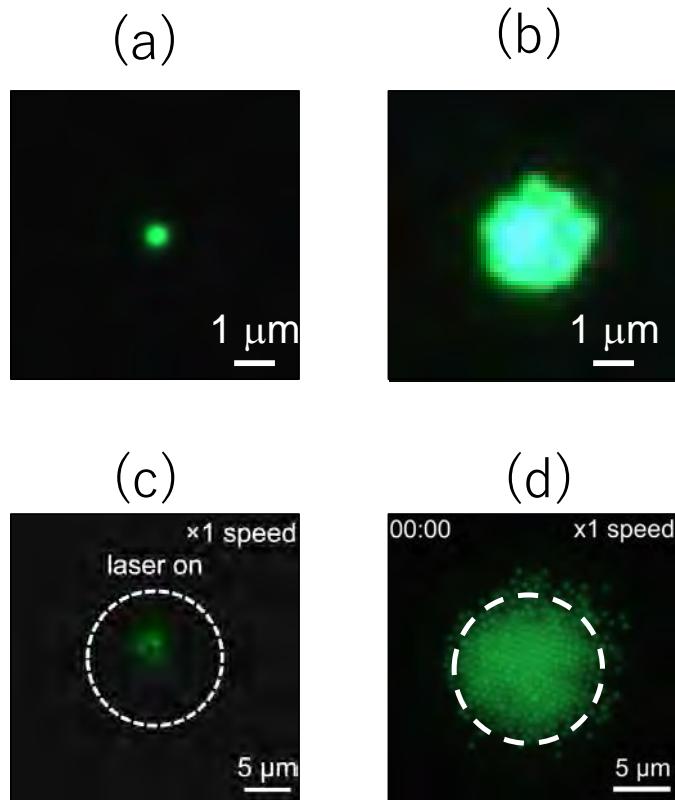


Fig. 2 4種類の捕捉実験：捕捉挙動の比較

- (a) フラットシリコン上、レーザー波長1064 nm、光強度 15 MW/cm^2
- (b) ブラックシリコン上、レーザー波長1064 nm、光強度 15 MW/cm^2
- (c) フラットシリコン上、レーザー波長 808 nm、光強度 20 kW/cm^2
- (d) ブラックシリコン上、レーザー波長 808 nm、光強度 20 kW/cm^2

図を見ると、これら照射条件とシリコン結晶表面の構造を変化させることにより、ナノ粒子の捕捉形態を劇的に変革・制御することに成功した。すなわち、レーザー波長1064 nm でメガワット (1 cm^2 あたり)の照射光強度で (a) フラットシリコン上での單一ナノ粒子の強固な捕捉、(b) ブラックシリコン上での微粒子の大量捕捉、と極めて対照的な挙動であった。さらに、レーザー波長808 nm でキロワット (1 cm^2 あたり)の照射光強度で (c) フラットシリコン上での数個の粒子のランダムな捕捉¹¹⁾、(d) ブラックシリコン上での規則正しい構造を持つ2次元コロイド結晶の形成である。このように、シリコン結晶を用いることで、今まで実現できなかた捕捉モード切替型の光ピンセットを開発することができた。

上をまとめると、NASSCA光ピンセットは次の特徴を有している。現在本技術により捕捉・操作できるナノ物質の適用範囲および化学への応用展開を模索している。

- (1) 光の回折限界を超えた捕捉サイトが形成される。
- (2) 貴金属を用いないナノ構造体を、簡便かつ廉価な作製法により大面積（ウェハサイズ）で得られる。
- (3) ナノ構造を光励起する必要が無いため、捕捉用レーザー光源の波長・偏光など、バンドギャップ以下の光子エネルギーに関して選択性が高い。
- (4) 捕捉を阻害する熱発生が無視できるほど小さい。
- (5) 捕捉力はプラズモン光ピンセットに比べ10倍以上強い。
- (6) 捕捉粒子を一次元または二次元的に配列可能。
- (7) 粒子数の大量捕捉や二次元コロイド結晶も作成可能。

5. 結論

本稿では、光照射したシリコンナノニードル構造（ブラックシリコン）に光の局在場が形成され、溶液中のポリスチレンナノ粒子が、予想を大きく超えて強固かつ安定に光捕捉される新奇光ピンセット「NASSCA光ピンセット」について紹介した。そして、モード切替型の捕捉に初めて成功した。我々が開発したNASSCA光ピンセットは、金や銀などを用いるプラズモン光ピンセットに比べ原材料コストの低い半導体を使用しており、また半導体ナノ構造はレーザー微細加工や電気化学エッチングなどでも得ることができるため、これまでの光ピンセットと比べても研究者が新規参入しやすい技術になると期待できる。今後、ナノ粒子操作技術に向けて機能や特徴をさらに明らかにする。

謝辞

本研究は大阪市立大学大学院理学研究科の東海林竜也講師（現神奈川大学理学部准教授）、本学の先端分析化学研究室の大学院生諸君、豪州スインバン工科大学のSaulius Juodkazis教授、ここに深謝申し上げます。本研究の一部は科研費・新学術領域「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」(JP16H06506/JP16H06507)、基盤研究(C) (JP17K04974)、若手研究(JP18K14254)、キヤノン財団、そしてもちろん住友電工グループ社会貢献基金の支援を受け推進されました。ここに深謝申し上げます。

文献

- 1) Ashkin, A.: Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **24**-4, (1970), 156.
- 2) Ashkin, A., Dziedzic, J. M., Bjorkholm, J. E., and Chu, S.: Observation of a Single-Beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles, *Opt. Lett.*, **11**-5, (1986), 288.
- 3) Shoji, T., Mototsuji, A., Balcytis, A., Linklater, D., Juodkazis, S., and Tsuboi, Y.: Optical Tweezing and Binding at High Irradiation Powers on Black-Si, *Sci. Rep.*, **7**, (2017), 12298.
- 4) Grigorenko, A. N., Roberts, N. W., Dickinson, M. R., and Zhang, Y.: Nanometric Optical Tweezers Based on Nanostructured Substrates, *Nat. Photon.*, **2**, (2008), 365.

- 5) Tsuboi, Y., Shoji, T., Kitamura, N., Takase, M., Murakoshi, K., Mizumoto, Y., and Ishihara, H.: Optical Trapping of Quantum Dots Based on Gap-Mode-Excitation of Localized Surface Plasmon, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**-15, (2010), 2327.
- 6) Shoji, T. and Tsuboi, Y.: Plasmonic Optical Tweezers toward Molecular Manipulation: Tailoring Plasmonic Nanostructure, Light Source, and Resonant Trapping, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**-17, (2014), 2957.
- 7) Shoji, T. and Tsuboi, Y.: Plasmonic Optical Trapping of Soft Nanomaterials Such as Polymer Chains and DNA: Micro-Patterning Formation, *Opt. Rev.*, **22**-1, (2015), 137.
- 8) Wang, K., Schonbrun, E., Steinurzel, P., and Crozier, K. B.: Trapping and Rotating Nanoparticles Using a Plasmonic Nano-Tweezer with an Integrated Heat Sink, *Nat. Commun.*, **2**, (2011), 469.
- 9) Tanaka, Y., Kaneda, S., and Sasaki, K.: Nanostructured Potential of Optical Trapping Using a Plasmonic Nanoblock Pair, *Nano Lett.*, **13**-5, (2013), 2146.
- 10) Liu, X., Coxon, P. R., Peters, M., Hoex, B., Cole, J. M., and Fray, D. J.: Black Silicon: Fabrication Methods, Properties and Solar Energy, Applications. *Energy Environ. Sci.*, **7**-10, (2014), 3223.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- 1) “Nanotraffic Lights: Rayleigh Scattering Microspectroscopy of Optically Trapped Octahedral Gold Nanoparticles”
Tatsuya Shoji, Mamoru Tamura, Tatsuya Kameyama, Takuya Iida, **Yasuyuki Tsuboi** and Tsukasa Torimoto
J. Phys. Chem. C, Vol. 123 (2019), pp. 23096-23102.
- 2) “Regular Assembly of Polymer Nanoparticles by Optical Trapping Enhanced with a Random Array of Si Needles for Reconfigurable Photonic Crystals in Liquid”
Itsuo Hanasaki, Tatsuya Shoji and **Yasuyuki Tsuboi**
ACS Appl. Nano Mater., Vol. 2 (2019), pp. 7637-7643.
- 3) “Plasmonic Manipulation of DNA using a Combination of Optical and Thermophoretic Forces: Separation of Different-Sized DNA from Mixture Solution”
Tatsuya Shoji, Kenta Itoh, Junki Saitoh, Noboru Kitamura, Yoshi-I Takahiro, Kei Murakoshi, Yuto Yamada, Tomohiro Yokoyama, Hajime Ishihara and **Yasuyuki Tsuboi**
Scientific Reports, Vol. 10 (2020), pp. 3349.
- 4) “アシュキン博士が開拓した光ピンセットとその科学”
東海林 龍也, **坪井 泰之**
科学, Vol. 89, No. 2 (2019), pp. 138-141.

[口頭発表] ☆招待講演、依頼講演のみ記します。

- 1) “Nano-structured titanium-assisted (NASTiA) optical tweezer”
Yasuyuki Tsuboi
International Workshop on Integrated Nanooptics & Nanophotonics (Mar. 14, 2019, Yokohama, Japan).
- 2) “Optical manipulation by black silicone surface”
Yasuyuki Tsuboi
The 8th International Summer Course on “Nano Material Discovery” (June 24-26, 2019, Hsinchu, Taiwan).
- 3) “Novel optical tweezers using nano-structured surfaces of semiconductors”
Yasuyuki Tsuboi
The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2019) (November 11-14, 2019, Kobe, Japan).

- 4) “光による自在空間操作～ナノ物質操作を実現する新型光ピンセットからその応用まで～”
坪井 泰之
2018年度（H30年度）第4回フォトニックデバイス・応用技術研究会（2019年1月16日
於 住友電気工業 東京本社）.
- 5) “ナノ物質操作を実現するノンプラズモニック NASSCA 光ピンセット”
坪井 泰之
第66回応用物理学会春季学術講演会（2019年3月9-12日 於 東京工業大学 大岡山キャン
パス）.
- 6) “ナノ構造を利用した新型光ピンセットの開発と物質科学応用”
坪井 泰之
日本化学会関東支部群馬地区講演会（2019年7月16日 於 群馬大学 桐生キャンパス）.
- 7) “光マニピュレーション科学～ナノ構造に基づく新型光ピンセット”
坪井 泰之
第153回微小光学研究会（2019年9月4日 於 日本女子大学 新泉山館）.
- 8) “固体ナノ構造と光化学”
坪井 泰之
光化学基礎講座 21－光化学の基礎概念と実験技術 2019－（2019年10月3-4日 於 大阪駅
前第2ビル）.
- 9) “レーザーと顕微鏡で探る温度応答性ポリマーの科学”
坪井 泰之
神奈川大学 総合理学研究所 講演会（2019年12月9日 於 神奈川大学 湘南ひらつかキャ
ンパス）.
- 10) 第67回 RAPセミナー（2020年1月17日）
於 理化学研究所 和光キャンパス（埼玉県和光市）
坪井 泰之
“ナノ物質の光マニピュレーション～固体ナノ構造に立脚する新型光ピンセット”
- 11) レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会（2020年1月20-22日）
於 仙台国際センター（宮城県仙台市）
坪井 泰之
“共鳴励起効果に基づくナノ物質の選択的レーザーマニピュレーション”
- 12) レーザー学会 学術講演会 第40回年次大会（2020年1月20-22日）
於 仙台国際センター（宮城県仙台市）
坪井 泰之
“固体ナノ構造を利用した新型レーザーピンセット”

[ポスター発表]

略