



プラズモニク・ナノヒーターとしての貴金属ナノ粒子

橋本 修一

徳島大学大学院 理工学研究域 (〒770-8506 徳島市南常三島町2-1)

Metallic Nanoparticle Plasmonic Nanoheater

Shuichi HASHIMOTO

Department of Optical Science, University of Tokushima, 2-1 Minami-Josanjima, Tokushima, Tokushima 770-8506

(Received April 17, 2018)

Plasmonic nanoparticles have emerged as unique nanoheaters that selectively heat the local environment of the particles. This local heating finds various applications - from photothermal cancer therapy and photothermal imaging to photothermally-enhanced catalytic activity and photothermal thermoelectric devices. This review deals with the interactions of lasers with plasmonic nanoparticles - from fundamental aspects of plasmonic heating to practical applications such as drug delivery, phase separation of thermoresponsive polymers, hydrothermal reactions, and glass nanoprocessing, to name a few. Plasmonic heating helps to reveal fundamental physics such as phase transition and phase separation at the nanoscale. Besides, plasmonic heating is valuable for microscale fabrication and manipulation. Further, plasmonics incorporating photothermal effects can be a powerful technique for temperature sensing.

Key Words: Noble metal nanoparticle, Lasers, Photothermal effect, Plasmon sensing applications

1. はじめに

プラズモニク・ナノヒーター(Plasmonic Nanoheater: PNH)とは金ナノ粒子に代表される貴金属ナノ粒子に可視光または近赤外光レーザーを照射して、光熱変換により粒子近傍に熱を発生させこの熱を局所加熱に有効利用しようとする概念である¹⁾。貴金属ナノ粒子やナノ構造の局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)は粒子の物理的断面積を超える光の吸収・散乱断面積によって光を狭い領域に閉じ込め、その強い電場増強ゆえにナノスケールの光学現象や化学反応、一分子スケールのセンシングを実現する可能性が注目されている²⁾。それと相補的に、吸収された光が効率よく熱に変換されるため、熱の発生が負の副次効果(detrimental)として研究の初期より知られていた。最近、この局所加熱を逆に利用しようとする研究がPhotothermal Effects of Plasmons (PEP)あるいはthermoplasmonicsとして盛んになってきた³⁾。例えば、金ナノ粒子を取り込ませた腫瘍細胞に近赤外光レーザーを照射して死滅させようとする温熱療法(hyperthermia)や金ナノロッドを内包するリポソームにレーザー照射して薬剤を放出させる薬物送達(drug delivery)への応用は画期的と考えられている。本稿では、プラズモニクナノ粒子へのレーザー照射によっておこる光熱効果を利用したプラズモニク・ナノヒーター研究の現状を

紹介し、生体センシングも含めたその将来性を展望する。

2. 貴金属ナノ粒子と光の相互作用および光熱変換

2.1 貴金属ナノ粒子の光励起と後続過程

金ナノ粒子に代表される貴金属ナノ粒子は可視領域の波長の光と相互作用してLSPRを形成する。プラズモンは光によって自由電子のコヒーレントな集団振動が強制される状態に相当し、プラズモン振動の周波数と入射光の周波数が一致したとき巨大振動となる。パルス光励起の場合、プラズモン状態はフェムト秒の時間スケールで減衰すると考えられている。減衰には2つの経路があり、1つは光の放射減衰である。入射光と同一の波長の光を放射するため通常の意味での散乱に相当する。しかし、プラズモンにはもともと入射光を粒子の物理的断面積以上の領域から集めてくる性質があり、このため粒子近傍での散乱強度は著しく大きくなり、近接場散乱断面積は非常に大きくなる。プラズモン増強とはこのような粒子近傍(近接場)での散乱断面積が粒子の物理的断面積より著しく大きいことを指す。プラズモン増強は、表面増強ラマン散乱や金属増強蛍光の原因となり一分子レベルの検出も可能であることから、超高感度分析への応用が期待される。一方、プラズモンの非放射減衰により、バンド内の電子の励起が起こり高い運動エネルギーを持

つホットエレクトロンとホットホールを形成する⁴⁾。ホットエレクトロンは電子-電子衝突により熱平衡化し、ここで電子温度(T_e)が定義される。フェムト秒パルスで例えば1 mJのエネルギーを投入すると電子温度は数千度にもなる。熱平衡化した電子は、原子(格子)と衝突を繰り返し(電子-格子衝突)粒子温度(T_L)を上昇させるが、この場合、電子温度が下がり格子温度が上昇することによって電子温度と格子温度が平衡状態に至る。すなわち、プラズモンの励起は粒子加熱に至るわけだが、レーザー光によるプラズモン励起すなわちレーザー加熱という理解は必ずしも適切でない。第一に、放射減衰を考慮しないことになる。第二に、ホットエレクトロンの反応を無視することになるからである。ホットエレクトロンおよびホットホールの反応は最近金ナノ構造と半導体ナノ構造のハイブリット系で実証されつつある。粒子(格子)温度は電子温度との熱平衡化の過程で上昇するが、その後、時間とともに減少に転ずる。これは粒子から周囲媒体への熱伝導(格子-格子衝突)が起こるためである。熱伝導は一般的には下記の熱伝導方程式を用いて記述できる⁵⁾。

$$\rho c \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T(r,t)) + Q(t) \quad (1)$$

ここで、 ρ [kg m⁻³]は密度、 c [J kg⁻¹ K⁻¹]は熱容量、 k [W m⁻¹ K⁻¹]は媒体の熱伝導率、 $Q(t)$ はレーザーによるエネルギー付与項を表す。これにより周囲媒体は温められ、媒体温度(T_m)が上昇する。

定常光励起の場合は光照射の開始とともに μ sの時間スケールで定常温度に到達すると予想される。定常光励起においても基本的にはパルス励起と同じ現象が起こるわけだが、励起後直ちに、熱平衡状態になると考えられる。これが、プラズモン加熱またはレーザー加熱である。定常状態では、均一媒体中の熱伝導は一次元熱伝導方程式で表され、位置 r における温度 $T(r)$ は⁶⁾、

$$T(r) = T(\infty) + \frac{C_{\text{abs}} I}{4\pi k r} \quad (r \geq a) \quad (2)$$

ここで、 C_{abs} : 金ナノ粒子の吸収断面積、 I : レーザー強度(ピーク強度)、 $T(\infty)$: バルク温度、 a : 粒子半径である。また、金粒子内部の温度は金の熱伝導率(314 W m⁻¹ K⁻¹)が大きいので、粒子全体で一定と考える。従って、一次元熱伝導が成り立つ場合は、 C_{abs} および I が与えられれば、任意の r ($r \geq a$)に対して温度が決定できる。この式では、 $r = a$ のとき、粒子温度を与える。Fig. 1に水に分散した球形金ナノ粒子にレーザー照射した場合の温度分布を示す。ここで重要な点は、媒体加熱は粒子近傍のみ起こることであり、溶液全体が一様に加熱されるわけではない。

2.2 水の過熱と蒸気バブルの発生

貴金属ナノ粒子分散溶液(コロイド溶液)にレーザー光照射を行うと、粒子からの熱伝導によって粒子に隣接する媒体が温められる結果、蒸気バブルの発生が観測され

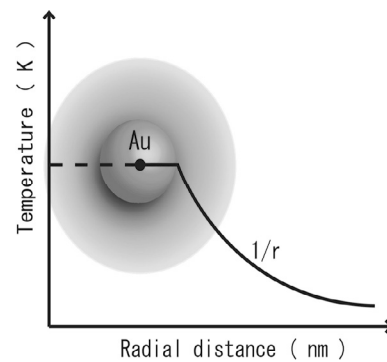


Fig. 1 Radial temperature distribution.

た。蒸気バブルの発生はパルス励起、定常光励起の如何にかかわらず観測された³⁾。プラズモン加熱のナノヒーターとしての応用は主としてCW光励起であり、ここでは特にCWレーザー励起について解説する。

Fig. 2に示すように、金ナノ粒子のレーザー加熱の実験では、ガラス基板上的金ナノ粒子を水中に沈め、スぺーサを介して別のガラスで蓋をしてチャンバー構造とし、これに対物レンズで絞ったレーザー光を照射しながら暗視野顕微鏡下で観察する。(a)の単一粒子系では蒸気バブルの発生は粒子周囲の水の温度が沸点(373 K)に到達するだけでは不十分であり、過熱(superheating)状態になりスピノーダル分解温度付近の500-580 Kまで上昇する必要がある。この理由は、気泡がつぶれないためにはラプラス圧に打ち勝つ必要があるという考え方もあるが、BaffouはFig. 2のチャンバー内では単にバブルの核形成の場所が存在しないという見解を示している³⁾。ただし、(b)のようなナノ構造を加熱する場合は、集団加熱効果により沸点付近で蒸気バブルの発生が見られた。CW光励起ではバブルは著しく長寿命であり数10秒から数100秒にわたって観測される場合がある。水蒸気はすぐ周囲の水によって冷却されるため、水蒸気が溶存空気によって徐々に置き換えられ、やがては空気バブルとなるため長寿命であると考えられた。Fig. 3はバブル半径の時間変化の精密な測定に基づいて提案された描像を示す⁶⁾。ここでは空気飽和した水と脱気した水との違いを説明する。領域I($t < 0.1$ s)では、バブルの成長は水の過熱・蒸発に支配される。従って、空気飽和水と脱気水とで明確な違いは見られない。領域II($t > 0.1$ s)では、バブル成長は周囲の水からの溶存空気の流入によって起こるため、脱気水中ではほとんど成長が止まる。他方、空気

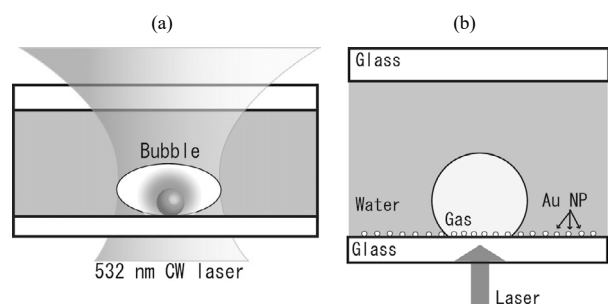


Fig. 2 Au NP heating-induced bubble generation.

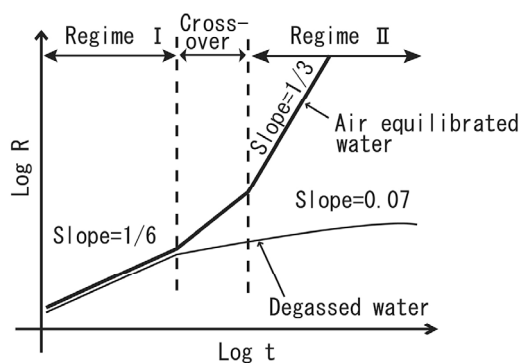


Fig. 3 Bubble dynamics for air-equilibrated and degassed water.

飽和水では、 $R(t) \propto t^{1/3}$ 依存性を示す。これは、バブル体積が時間に対して直線的になることを示し興味深い。

バブルはMarangoni対流により分子や微粒子を集めることが示され、単に物理現象として興味深いだけでなく、実用性もあることが示された⁷⁾。微粒子を集める手段として光圧がよく知られるが、光圧は小さいため $\sim 10^9$ Wの高強度を必要とする難点があったが、最近、プラズモンナノ構造を利用して 10^3 - 10^4 W cm^{-2} 程度の低強度での光捕捉の可能性が実証された。この場合、プラズモン加熱による熱泳動が光捕捉の妨害要因となることも示された⁸⁾。Fig. 4はプラズモン加熱によって生じる熱対流とバブル界面でのMarangoni対流による物質輸送の様子を示す。この場合、Marangoni対流は水の表面張力の温度勾配によって生じ、表面張力の小さくなる方向に向かう。

プラズモン加熱によるバブルをレーザーによってガイドして微粒子の構造形成に利用したり、自由に文字を書く研究は光熱バブルマニピュレーション法として知られている⁹⁾。

3. プラズモニック・ナノヒーターの応用

3.1 ドラッグデリバリー

薬剤を経口または経皮、血管投与しても目的の患部に有効に届けることが難しい。また、投与直後は薬剤の血中濃度が著しく増大するが、やがて尿を通じて体外に排出されて効果は持続しにくい。薬剤の副作用を軽減しながら、薬物を効率的に作用させるには、体内の薬剤分布

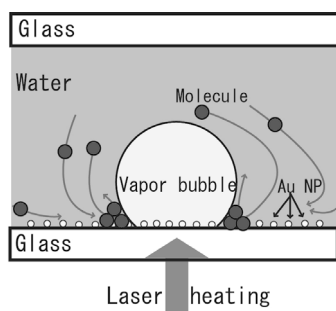


Fig. 4 Bubble-assisted Marangoni convection that can accumulate microparticles and molecules.

を量的・空間的・時間的に制御する必要がある。このような理由から、患部にピンポイントで運ぶためのdrug deliveryや長期間薬効を保つためのcontrolled release(制御放出)の考え方が生まれたことはよく知られる。

Fig. 5はプラズモン加熱を利用したドラッグデリバリーの例を示す^{10,11)}。(a)では熱応答性高分子poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)で表面修飾した金ナノロッドを用いて、ポリマーブッシュに取り込まれた分子をナノロッドのレーザー加熱により放出させるというアイデアを実現したものである。PNIPAMは室温では水和しているためコイル状に伸びた形状であるが、 32°C 以上に加熱すると水を放出して収縮シグロビュール形状になるため取り込まれた分子を放出することが示された。(b)では穴開き中空金ナノキューブにPNIPAMを表面修飾して用いた。内部に薬剤分子を取り込ませておき、レーザー加熱によるPNIPAMの収縮を利用して窓が露出し、これによって内包された分子が外に放出される仕組みになっている。他にもいろいろなドラッグデリバリーシステムが考えられそうである。

3.2 プラズモン加熱相分離

水溶性高分子PNIPAMは室温では透明水溶液になるが、 32°C 以上に加熱すると液全体がミルク様に濁った状態になる。これは下限臨界温度をもつPNIPAM分子のコイル-シグロビュール相転移とそれに引き続く相分離現象である⁹⁾。相分離の結果、ミクロシグロビュール(PNIPAM凝集体)ができるが、これは温度を下げればまた元の溶液状態に戻る。PNIPAM水溶液にミクロサイズに絞った近赤外レーザー光を照射して水を局所加熱すると、レーザースポット周囲にのみ相分離を起こすことができ、液滴状のPNIPAM凝集体が顕微鏡下で観測された¹²⁾。また、 1064 nmに吸収を持たない重水中で、加熱ではなく集光レーザーの光圧によってもPNIPAM液滴が出現した。光圧の場合は、集光により生じた光電場の鋭い勾配のため分子が勾配力を受けて集光点に集められる。

ここでは、典型的なPNHの例として、プラズモン加熱を用いた局所的なPNIPAMの相分離の例を取り上げる¹³⁾。ナノスケールの液滴は光の回折限界に妨げられて顕微鏡では観測できないため、金ナノ粒子特有の光学的性質であるLSPRに基づく吸収・散乱スペクトルにより検出された。LSPRは周囲媒体の屈折率の影響を強く受ける。そのため、屈折率が大きくなると吸収・散乱スペ

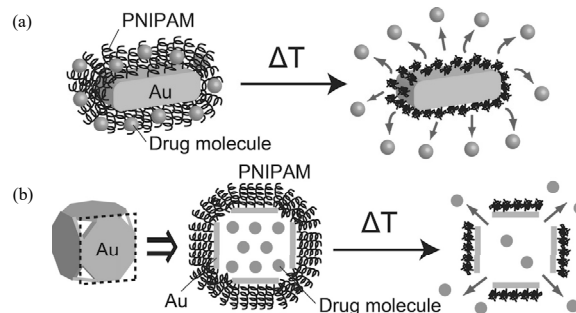


Fig. 5 Drug delivery systems based on PNH.

クトルが長波長シフトをおこす。これはセンシング原理の一つである。

Fig. 6は、サファイア基板上的の単一球形成金ナノ粒子に、PNIPAM水溶液中で波長488 nmのレーザーを照射しながら散乱スペクトルを測定した結果を示す。スペクトル測定は暗視野顕微鏡下で行われた。暗視野顕微鏡を用いることで直径20 nm以上の金ナノ粒子を1つ1つ区別して回折限界スポットとして観察できる。レーザー照射下の金ナノ粒子の散乱スペクトルは照射前後のスペクトルに対して可逆的な長波長シフトをおこす。すなわち、金ナノ粒子周囲での屈折率増大を示唆する。また、この長波長シフトはレーザー強度に対してしきい値をもち、それ以上ではレーザー強度が大きいほど大きくなることを示す。金ナノ粒子のレーザー加熱ではその周囲のみ加熱され、これによってこの部分でPNIPAMの相分離が進行し凝集体が生成するものと考えられる。屈折率増大は、水に溶けたPNIPAMは水をし親水性であるのに対して、凝集体は水を排除して疎水性となることで説明される。レーザー照射をやめると粒子温度はすぐ室温に戻るため、PNIPAMも親水性に戻りLSPRバンドは元に戻る(Fig. 6)。Fig. 6にはレーザー強度を約10倍にした時の画像の変化を併せて示す。レーザー照射前は金ナノ粒子の回折限界スポットであったものが照射中のみ直径2 μm 程度の液滴(散乱スポット)として観察された。

金ナノ粒子のプラズモン加熱によるPNIPAMの可逆的相分離が起こるためには、まずPNIPAM分子が金ナノ粒子の周りに運ばれ、液滴を形成する必要がある。この現象はタンパク質の結晶化や熱変性と似ている。この現象の考察を試みる。Braunらは、2枚のカバーガラスを50–100 μm のスペーサーではさみ、中にDNA水溶液を入れ、水を下から対物レンズを通して近赤外光で加熱したところ、温度の低い下側のカバーガラスにDNAが析出するのを観測し、水の加熱によって発生する熱対流と熱泳動で説明できるとした¹⁴⁾。熱対流は、加熱部分での水の密度低下のため浮力を生じこの部分で上向きに起こりチャンパー内を一周するドーナツ状の流れとなる。一方、熱泳動は熱勾配にしたがって分子が移動する現象で、多くの場合、温度の高いところから低いところに向かう。こ

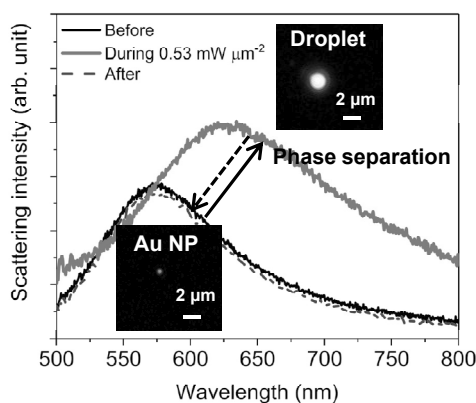


Fig. 6 Light scattering spectral red shift upon laser illumination (inset: droplet formation at a much high intensity).

の2つの駆動力は下側の基板上的のレーザー直下の部分にDNAの一種の捕捉状態をつくり出す。相分離では、温度の高い金の周りにPNIPAMが集積するところが、熱泳動とは逆方向で従来観測された現象と異なっている。PNIPAMの集積が起こるためには流れが必要であり、これには熱対流だけでなく、Marangoni対流が関与すると考えられる。

3.3 プラズモン加熱水熱合成

Fig. 7に示す金ナノリングのようなナノ構造の光熱効果を利用して、水熱合成によってナノ結晶やマイクロサイズ結晶ができることが示された¹⁵⁾。水熱合成は通常沸点以上の順安定液体状態で行う。ガラス基板上的のナノリング構造(a)がレーザー照射された結果200°Cくらいまで加熱され、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 結晶を析出した(b)。プラズモン加熱の利点は大気圧下で水を沸騰させることなく200°C程度まで加熱できることであり、オートクレーブを用いる必要がない。

3.4 ガラスのナノ加工

ガラスは安価でありながら、透明性、堅牢性、耐薬品性、ナノスケールの平坦度を持つ優れた材料である。これまで、レーザーを用いたガラスの内部加工法として、ナノ秒紫外光パルスを用いたレーザーアブレーション(爆蝕)や近赤外フェムト秒レーザーの多光子吸収による光改質と改質部のフッ酸エッチングによるチャンネル形成技術などが開発されてきた¹⁶⁾。これによって、直径数十マイクロメートルの貫通穴の作製が可能となった。電子材料の更なる微細化を展望するとき、ナノスケールの穴あけ加工技術が今後必要になる。パルスレーザーを用いた従来法でのナノスケールの穴あけは困難なため、新たな技術開発が必要である。ここでは、PNHを用いたガラスのナノ加工について紹介する。

Fig. 8(a)は実験の概要を示す¹⁷⁾。まず、金ナノ粒子を用いることで加工域をナノメートルスケールに限定する。そして、パルスレーザーではなく連続光レーザーを用いる。これは尖頭出力の大きなパルスレーザーでは金ナノ粒子を破壊してしまう恐れがあるためである。また、金ナノ粒子の周囲温度を500 K程度に保ちつつ、持続的に加熱するためには連続光レーザーが都合がよい。さらに、金ナノ粒子をエッチング剤であるアルカリ溶液

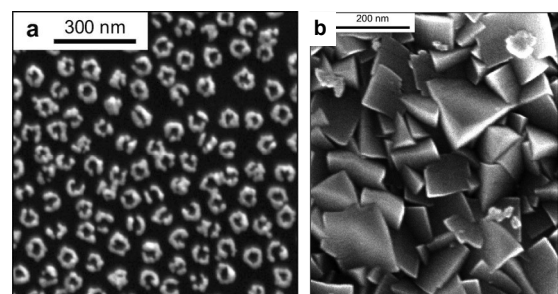


Fig. 7 (a) Gold nanorings fabricated on a glass substrate, (b) SEM images of $\text{In}(\text{OH})_3$ microcrystals formed upon laser heating.

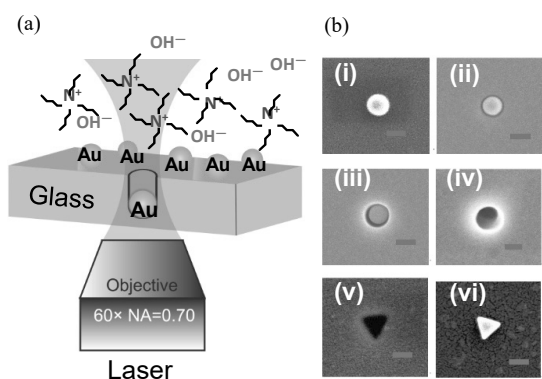


Fig. 8 (a) Concept of plasmonic-heating-induced glass structuring, (b) i: before irradiation, ii: 10 s, iii: 30 s, iv: 30 min ($3.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$), v: $3.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$, vi: $1.7 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ (scale bars: 100 nm).

につけた状態でレーザー照射をおこなうことによってガラスの穴あけ加工を施す。Fig. 8(b)に実験結果のSEM画像を示す。(i)はガラス基板上的球形金ナノ粒子、(ii)は10秒照射後、(iii)は30秒照射後の様子を示す。10秒後ですでに粒子はガラス内に埋め込まれ、30秒後には粒子が内部まで埋没していることが見て取れる。更に30分後には(iv)粒子が見えなくなっているが、これは粒子が消えてなくなったわけではない。事実、暗視野顕微鏡画像からは粒子は確かに存在していた。また、(v)では、球形金ナノ粒子の代わりに三角形粒子を用いたところ、その形のナノホールが作製された。この場合、粒子は奥に存在するためSEM画像には見えない。(vi)では、レーザーピーク強度を(v)の半分の大きさにしたところ、三角形粒子は基板に埋め込まれなかった。従って、(v)と(vi)の比較から、ナノホール形成にはレーザー強度のしきい値が存在することがわかる。

ガラスは加熱によって構造変化を起こす。シリカは通常O-Si-O結合の六員環構造が安定である¹⁸⁾。これが加熱によって四員環や三員環構造となって不安定化するとエッチングされやすくなる。パルスレーザー照射においてレーザーエネルギーの吸収によってガラスが加熱されるとフッ酸等のエッチング剤でエッチングされやすくなることが報告されている¹⁹⁾。従って、ここでの観測結果はガラスの熱改質により説明可能である。その場合エッチングが非常に有効であるのは、アルカリエッチング剤を高温で働かせると、水のイオン積が大きくなるため[OH⁻]が大きくなることによる。実験は金ナノ粒子が500 K程度になるレーザー強度でおこなわれた。これ以上になると水が沸騰して蒸気バブルが生成し、これによって金ナノ粒子の温度が著しく上昇するのを避けるためである。500 Kにおける水のイオン積は室温の約1000倍になることが知られている²⁰⁾。しかし、エッチングメカニズムは完全に理解されたわけではない。たとえば、パルスレーザー照射では、ガラスの温度は融点を超える程度に高温になるため構造変化は著しいと予想されるが、500 Kでどの程度ガラスの構造変化が進行するかはまだわかっていない。ラマン散乱分光法等を用いて引き続き解明する必要がある。

4. まとめと展望

PNHの研究はいまフランスで熱い展開を見せている。2018年6月11~13日、LyonにおいてCECAM workshop: Hot Colloids (<https://www.cecam.org/workshop-1564.html>)が開かれ、また、6月24~29日、Toulon近くのPorquerolles島でSummer School Photothermal Effects in Plasmonics 2018 (<http://www.fresnel.fr/PEP2018/index.html>)が開催された。その中でレーザー照射下の金ナノ粒子の温度計測に関して注目すべき進展があった。回折限界以下のナノ粒子の温度計測は分光的手段に頼るより他にない。従来、レーザー照射下の金ナノ粒子の散乱スペクトルのシフトをもとに温度を見積もる方法が提案されていたが精度が不十分だった²¹⁾。新しい提案では、反ストークス発光の寄与からBoltzmann factorを導きこれを温度に結び付けている²²⁾。5 K程度のよい測定精度を持つため、今後多くの研究室でナノ粒子・ナノ構造の温度計測のテクニックとして定着すると思われる。また、PNHの研究は光熱イメージング、DNAセンシング、ニューロサイエンスにおける光熱刺激等ナノバイオロジーへの展開を目指す大きな流れが感じられた。今後、光熱効果を利用したセンシング技術、計測技術はナノバイオサイエンスおよびナノ材料科学の分野でますます重要になるであろう。

参考文献

- 1) A. O. Govorov and H. H. Richardson: *Nano Today* **2** (2007) 30.
- 2) V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Marago, and M. A. Iati: *J. Phys.: Condens. Matter* **29** (2017) 203002.
- 3) G. Baffou: *Thermoplasmonics: Heating Metal Nanoparticles Using Light* (Cambridge University Press, 2017).
- 4) G. V. Hartland, L. V. Bsteriro, P. Johns, and A. O. Govorov: *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 1641.
- 5) H. H. Richardson, M. T. Carlson, P. J. Tandler, P. Hernandez, and A. O. Govorov: *Nano Lett.* **9** (2009) 1139.
- 6) Y. Wang, M. E. Zaytsev, H. L. The, J. C. T. Eijkel, H. J. W. Zandvliet, X. Zhang, and D. Lohse: *ACS Nano* **11** (2017) 2045.
- 7) Y. Xie and C. Zhao: *Nanoscale* **9** (2017) 6622.
- 8) 東海林 竜也, 坪井 泰之: *応用物理* **86** (2017) 45.
- 9) L. Lin, X. Peng, Z. Mao, W. Li, M. N. Rajeeva, E. P. Perillo, A. K. Dunn, D. Akinwande, and Y. Zheng: *Nano Lett.* **16** (2015) 701.
- 10) M. Morina, M. Asadian-Birjand, J. Balach, J. Bergueiro, E. Miceli, and M. Calderon: *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 6161.
- 11) M. S. Yavuz, Y. Cheng, J. Chen, C. M. Cobley, Q. Zhang, M. Rycenga, J. Xie, C. Kim, K. H. Song, A. G. Schwartz, *et al.*: *Nature Mater.* **8** (2009) 935.
- 12) J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, and K. Iwai: *Langmuir* **13** (1997) 414.
- 13) I. Aibara, S. Mukai, and S. Hashimoto: *J. Phys Chem C* **120** (2016) 17745.
- 14) D. Braun and A. Libchaber: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 188103.
- 15) H. M. Robert, F. Kundrat, E. Bermudez-Urena, H. Rigneault, S. Monnet, R. Quidant, and G. Baffou: *ACS Omega* **13** (2012) 28.
- 16) K. Sugioka, M. Meunier, and A. Pique Ed.: *Laser Precision Microfabrication* (Springer, 2010).
- 17) Y. Osaka, S. Sugano, and S. Hashimoto: *Nanoscale* **8** (2016) 18187.
- 18) K. Awazu and H. Kawazoe: *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6243.
- 19) S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira: *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 11560.
- 20) L. L. Hench and J. K. West: *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- 21) K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, and S. Hashimoto: *ACS Nano*, **7** (2013) 7874.
- 22) S. Jones, D. Andren, P. Karpinski, and M. Kall: *ACS Photonics*, DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00231 (2018).