

新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製
平成 13 年度採択研究代表者

河田 聡

(大阪大学大学院工学研究科 教授)

「非線形ナノフォトニクス」

1. 研究実施の概要

フォトンを用いてナノ物質・ナノ構造の計測・操作・加工を行えば、他のナノプロセス・テクノロジーでは得られない興味深い効果と新たな特徴が期待できる。本研究では、近接場光学技術と非線形分光技術とを融合させた「非線形ナノフォトニクス」の基礎技術の開発と応用を目指す。特に、フェムト秒レーザー技術とプラズモン電場増強ナノプロセス作製制御技術を取り込んだナノスペクトロスコーピーとナノデバイス開発に取り組む。

2. 研究実施内容

分子イメージング研究グループ

従来より、DNA分子、タンパク質など生体分子の計測には、蛍光分光が広く実用されている。しかし、蛍光測定には、技術的に難しい染色を必要とし、染色に用いられる特殊な色素は生体試料に有害であることも多く、そして何より、測定対象を直接観察しているわけではない。そこで蛍光標識せずに、ありのままの分子を直接特定し、そのナノスケールでの分布を観測する手法を確立するために、非線形光学効果、振動分光、ニアフィールド顕微鏡を組み合わせたCARS-NSOM (coherent anti-Stokes Raman scattering near-field scanning optical microscopy) 装置の開発を行っている。多光子過程と金属プローブを用いて局所的な励起を行うことで空間分解能を向上させ、振動分光によって非染色な分子認識能力を備えたシステムの構築を目指す。これまで、金のナノ微粒子を吸着させたDNA塩基の一つであるアデニン微結晶からのCARS (1330cm^{-1} の分子の全体収縮モード) がナノメートルスケールで局所的に増強されることを確認した。この場合、金微粒子がニアフィールド顕微鏡の金属プローブとして用いられている。そこで、シリコン製のカンチレバーに金を蒸着した金属化プローブを用いることでCARS増強を行い、原子間力顕微鏡(AFM)によりプローブを試料上で走査することでCARS-NSOMを構成した。本システムでは、既存のニアフィールド顕微鏡にピコ秒レーザー光を導入して予備実験を行い、最適な光学系の設計、最適なレーザー光強度の見積もり、レーザーの波長を高速・安定に走査する手法の検討、プローブの走査速度の検討、観測時間の短縮方法の検討等を行い、実用的なシステム構築を行った。また、チタンサファイアレーザー光の第二高調波を用いた電子共鳴を利用した

高感度化を行い、カーボンナノチューブ等の単一分子の振動分光を行った。さらに、理化学研究所では、数値解析により金属プローブによる電場増強効果の最適化を図っている。形状、材質、照明方法等をパラメータとしている。さらに、最適化した形状を集束イオンビーム加工機によりカンチレバーチップ上に形成し、実験によりその増強度を実測し、評価を行っている。

原子制御研究グループ

磁気光学トラップおよびその前段階の予備冷却を行うためのレーザー光源の見直しを行った。これまでは、単一周波数発振かつ周波数掃引可能な半導体レーザーを用いて、その第2高調波を発生させて、クロムの共鳴波長425nmを得ていたが、出力が20mW程度であった。この出力では、磁気光学トラップ、予備冷却を同時に行うことが困難である。そこで、100mW程度の出力を得るために、Ti:サファイアレーザーの構築を行った。出力15Wのアルゴンイオンレーザーにより、リングキャビティ共振器内のTi:サファイア結晶を励起し、レーザー発振させ、波長851.1nmで1.88Wの出力を得た。クロムの共鳴波長を得るにはこの後、リングキャビティ型の第2高調波発生装置を通す必要があるが、変換効率は10%程度であるため、180mW以上のクロムの共鳴波長を得ることができると考えている。クロム原子の飽和強度は8.5mW/mm²であることから、100mWを予備冷却用に、80mWを磁気光学トラップ用に利用する予定である。さらに、レーザー光の発振周波数幅は1MHz以下を達成することも確認している。レーザー光の波長は波長計でモニターし、キャビティ長をフィードバック制御することで、時間的なジッターも5MHz以下に抑えることを可能とした。これら値から、クロム原子の冷却、トラップを十分に行うことができると考えている。真空排気系については、高温エフージョンセルを原子源として導入し、クロム原子の気体ガスを効率的に取り出せるようにした。

ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

多光子過程を用いたナノスケールでの3次元超微細加工では、主に(1)新たな材料の開発(2)ナノ光デバイスの作製を目指して研究を行った。新材料の開発では、2光子吸収光重合反応を効率よく誘起するために、2光子吸収断面積の高い光重合開始剤の設計・合成を行った。合成した色素は、これまで使用してきた光硬化性樹脂に含まれている色素に比べ約8桁高い2光子吸収断面積を持つ。この色素を光硬化性樹脂に応用することで、これまでよりも遙かに低い光強度で3次元ナノ加工を行うことを可能にしたほか、わずかながら加工分解能もさらに向上した。また、金イオンを光硬化性樹脂にドープし、光還元反応による金属3次元ナノ構造の加工を試みた。ナノデバイス開発では、3次元フォトニック結晶の作製を行っている。既存のマイクロマシーニング技術では不可能であったダイヤモンド型3次元フォトニック結晶を2光子吸収微細加工法で作製した。格子間隔は2.5μmと未だナノスケールには到達していないが、FTIRによる透過スペクトル測定によって作製した3次元構造が赤外光領域にフォトニックバンドギャップ特性を持つことを確認した。また、多光子吸収によるホログラフィック微細加工を試み、3次元ウッドパイル型フォトニック結晶のホログラフィック作製法の提案を行った。

細胞刺激・加工研究グループ

レーザー刺激によるHeLa細胞の生存率を確かめた。光源には、チタンサファイアレーザー（波長780nm、パルス幅80fs、繰り返し周波数 82MHz）を用いた。対物レンズ（NA0.9）を用いてレーザー光をHeLa細胞内に集光し、細胞を刺激した。レーザー照射した細胞（fluo4を負荷していない状態のもの）を位相差顕微鏡で8時間観察したところ、レーザー強度が60mW（露光時間1/125秒）の場合、88%の細胞が生存しており、50mW以下のレーザー強度の場合、100%の細胞が死亡せず生存していることがわかった。また、レーザー刺激に必要なレーザーの特性（パルス幅、パルス数）を調べた。光源には、再生増幅器（波長780nm、パルス幅1.7ps、繰り返し周波数10Hz-1kHz）を用いた。メカニカルシャッターを使用し、照射するレーザーのパルス数やパルス幅を変え、細胞内カルシウムイオン濃度変化が起こる確率を調べた。カルシウムイオン濃度変化は、カルシウムイオン蛍光指示薬（fluo4）を用いて可視化した。実験より細胞内カルシウムイオン濃度変化はレーザーのピーク強度に依存しており、パルス幅が1.7psの場合、カルシウムイオン濃度変化を起こすのに必要なピーク強度は約8kWで、複数パルスを照射した場合にも始めの1パルスで細胞内カルシウムイオン濃度変化が起こることがわかった。

3. 研究実施体制

分子イメージング研究グループ

- ① 研究分担グループ長名：河田 聡（大阪大学工学研究科、教授）
- ② 研究項目：金属プローブ先端に局在させた光子を利用し、ナノ領域における光子-分子間の非線形な相互作用を画像化する技術を開発する。カーボンナノチューブ、機能性ポリマー等、最先端のナノ材料物質を原子・分子スケールで評価する技術を世界に先駆けて確立する。

原子制御研究グループ

- ① 研究分担グループ長名：河田 聡（大阪大学工学研究科、教授）
- ② 研究項目：光子-原子間の非線形光学効果により原子ビームを制御し、ナノスケールの原子パターンニングを行う技術を確立する。パターンの微細化のため、近接場を用いた原子の局所的な誘導および閉じ込め法、非線形光学効果を用いた局所的閉じ込め法など、新しい原子制御の可能性を追求する。

ナノマシン・ナノデバイス形成研究グループ

- ① 研究分担グループ長名：河田 聡（大阪大学工学研究科、教授）
- ② 研究項目：多光子過程等の非線形光学現象を利用し、機能性有機材料をナノスケールで造形する技術を確立する。材料自身が持つ機能に加え、ナノ構造が誘起する近接場効果をも機能として有するナノマシン・ナノデバイスをこの技術により作製する。さらに、生体適合性材料を適用し、バイオナノマシンの作製も試みる。

細胞刺激・加工研究グループ

- ① 研究分担グループ長名：河田 聡（大阪大学工学研究科、教授）

- ② 研究項目：生細胞中の化学反応、イオン波の発生、分子配向、膜電位信号の伝達等のダイナミックな機能・現象を、超短パルスレーザーによる細胞内局所刺激によりナノスケールで解析する手法を確立する。単一細胞から組織、臓器スケールへと機能の関連を明らかにする。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Tomokazu Tanaka, Hong-Bo Sun, and Satoshi Kawata,
“Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system,”
Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.2, pp.312-314 (2002).
- Satoru Shoji, Satoshi Kawata, Andrey A. Sukhorukov, and Yuri Kivshar,
“Self-written waveguides in photopolymerizable resins,”
Opt. Lett., Vol.27, No.3, pp.185-187, (2002).
- Tatsuhiro Masaki, Atsushi Ono, Kazuya Goto, Yasushi Inouye, Satoshi Kawata, and Haruo Kuroda,
“Apertured cantilever probes for infrared near-field scanning optical microscopy,”
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, No.1, pp.71-72, Supplement.
- Mark A. A. Neil, Rimas Juskaitis, Martin J. Booth, Tony Wilson, Tomokazu Tanaka, and Satoshi Kawata,
“Active Aberration Correction for the Writing of Three-dimensional Optical Memory Devices,”
Appl. Opt., Vol.41, No.7, pp.1374-1379 (2002).
- Taisuke Ota, Tadao Sugiura, and Satoshi Kawata,
“Surface-force measurement with a laser-trapped microprobe in solution,”
Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.18, pp.3448-3450, (2002).
- Alvarado Tarun, Marlon Rosendo H. Daza, Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,
“Apertureless optical near-field fabrication using an atomic force microscope on photoresists,”
Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.18, pp.3400-3402, (2002).
- Hong-Bo Sun, Tomokazu Tanaka, and Satoshi Kawata,
“Three-dimensional Focal Spots Related to Two-photon Excitation,”
Appl. Phys. Lett., Vol.80, No.20, pp.3673-3675, (2002).
- Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata,
“Near-field Raman Imaging of Organic Molecules by an Apertureless Metallic

Probe Scanning Optical Microscope,”

J. Chem. Phys., Vol.117, No.3, pp.1296-1301, (2002).

- Minoru Kobayashi, Katsumasa Fujita, Tomoyuki Kaneko, Tetsuro Takamatsu, Osamu Nakamura and Satoshi Kawata,

“Second-harmonic-generation microscope with a microlens array scanner,”
Opt. Lett., Vol.27, No.15, pp.1324-1326, (2002).

- Jose Omar Amistoso, Min Gu, and Satoshi Kawata,

“Characterization of a Confocal Microscope Readout System in a Photochromic Polymer under Two-Photon Excitation,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, Part.1, No.8, pp.5160-5165, (2002).

- Norihiko Hayazawa, Alvarado Tarun, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,

“Near-field enhanced Raman spectroscopy using a side illumination optics,”

J. Appl. Phys, Vol.92, No.12, pp. 6983-6986 (2002).

(2) 特許出願

なし