

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： プラズモニック走査分析顕微鏡

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

河田 聡 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

主たる共同研究者

早澤 紀彦 ((独)理化学研究所 研究員)

段 宣明 (中国科学院理化学研究所 教授)

太田 泰輔 (ナノフoton(株) 主任研究員)

3. 研究実施概要

金属ナノ構造内で電子の集団的振動「プラズモン」が励起されるとき、ナノ構造表面付近に光を伴った「表面プラズモンポラリトン(SPP)」が存在する。この局在光をナノスケールの光源として利用し、金属ナノ構造を走査トンネル電子顕微鏡の探針と同様に走査して、二次元光イメージング、特にラマン分光イメージングを得るのがプラズモニック顕微鏡である。本研究では、プラズモニック顕微鏡の空間分解能を飛躍的に改善し、真にナノメートルオーダーに迫る空間分解能を得ることを目指した。探針による機械的な圧力印加と SPP 増強ラマンイメージングを組み合わせた顕微鏡を開発することで、4nm の空間分解能を実現した。また、プラズモニック顕微鏡でカーボンナノチューブを二次元イメージングすることで、ナノチューブ内の歪分布をスペクトロスコピックに可視化(カラー化)することに成功した。さらに、当初の計画外の成果として、金属微粒子を用いた生細胞内の三次元 SPP 増強ラマンイメージングを実現した。これらはいずれも、局所光を用いて波長のオーダー以下の空間分解能を目指す新しい光学顕微鏡の分野で世界の最先端を走るものである。さらに、プラズモニック顕微鏡の基本になる高強度 SPP の励起に向けて、探針の先端形状などの研究を理論、実験の両面から進め、SPP 増強探針の再現性を高めたことも計測・分析基盤技術の研究として特筆に価する。以下に詳細について述べる。

(1) 高い増強効果を与える SPP 探針の設計と作製

プラズモニック顕微鏡の高性能化、実用化を図るには、探針直下で SPP による近接場強度が大きく増強される探針を再現性良く作ることが不可欠であるが、これまでは増強効果の強い探針が歩留まり良くできない問題があった。これを解決するために、探針構造と増強効果の関係を有限差分時間領域法により解析し、探針先端の金属構造が 100nm 程度の有限長を有する時に可視光領域で大きな増強効果が得られることを突き止めた。さらに、最適な構造を再現性良く作製するための加工法の確立に向けた研究を推進し、真空蒸着法の条件を最適化することで増強度が 10^6 に及ぶ探針を再現性良く作することに成功した。性能の良い探針の作製に向けて、その再現性を上げる研究は地味ではあるが、プラズモニック顕微鏡を汎用装置として実用化するには不可欠な技術課題である。この課題の克服は計測・分析機器の研究として大変重要な成果である。

(2) 二次元ナノスケール・カラー・イメージングの実現

SPP 増強ラマンイメージングが通常の形状だけを測る計測技術(例えば AFM など)と異なる大きな魅力は、光による測定の特徴であるスペクトロスコピックな情報のナノスケールでのイメージング、すなわちナノスケールでのカラー・イメージングが実現できる点にある。本研究では、最適設計した探針と AFM マニピュレーションにより意図的に変形させて局所的に歪を入れた単層カーボンナノチューブを用い、20nm の空間分解能で歪を含んだ単層カーボンナノチューブの二次元カラー・イメージングに成功した。実験ではカーボンナノチューブの G-band の振動数が、チューブが局所的に引っ張り歪を受けているか圧縮歪を受けているかによりシフトすることを利用した。G-band の強度を二次元プロットしたものは AFM 像と同様に形状のみに対応するイメージを示したが、ラマン信号に現れる振動数のシフトをカラー化したイメージはナノチューブ中の歪の分布をナノスケールの空間分解能で可視化できることを見事に示した。この成果はプラズモニック顕微鏡ではナノスケールで光の持つ特徴であるカラー特性が利用できることを示したものであり、他の計測手法に対するプラズモニック顕微鏡の優

位性を示した成果として非常に高く評価できる。

(3) 摂動効果を利用した新しいナノスケール・イメージング法の開発

プラズモニック顕微鏡の空間分解能をさらに向上させることを目標に、本研究では探針による摂動効果に伴うラマンスペクトルの変化を利用して振動数変化からイメージングを行う新しい手法を開発した。摂動効果はいろいろ考えられるが、実証例では探針から試料に局所的に圧力を加えることで構造を歪ませ、それによるスペクトル変化を選択的に抽出してプロットすることで、空間分解能の飛躍的向上を実現した。単層カーボンナノチューブを横断するように探針を走査し、探針からの圧力印加による分子振動数の変化をプロットすることで、同時に測定した AFM 像よりも狭い 4nm の半値全幅でナノチューブを捉えることに成功した。さらに、同様の手法でアデニン結晶のエッジを走査した時の応答からこの手法で確かに 4nm の空間分解能が得られることを確認した。印加する圧力を変えた実験と理論的検討から、本手法により 1nm 以下の分解能が得られる可能性もあることが分かった。これらの成果は 10nm 以下の空間分解能は不可能と考えられていたプラズモニック顕微鏡分野の常識を打破するものであり、大きなブレークスルーである。

(4) 生細胞の三次元イメージング法の確立

当初の研究目標にはない新しい展開として、SPP 増強ラマンイメージングを生細胞に応用する新しい手法を開発した。これまでの探針を用いる方法では細胞内に入り込めないため、発想を転換して生細胞に取り込まれやすいナノスケールの金粒子を利用した。生細胞に取り込まれた金粒子の SPP が粒子近傍の電場強度を増強し、金粒子近傍のラマンスペクトルが測定できる。生細胞自体が有する機能で移動する金粒子を追尾しながらラマンスペクトルを測定することで生細胞内の様々な位置におけるラマン分光イメージを数 10 ミリ秒の時間分解能、数 10nm の位置計測精度で得ることに成功した。生細胞における三次元イメージングの実現はプラズモニック顕微鏡の新領域を開拓する画期的な成果である。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ①原著論文発表: 77 件、その他の著作物、解説、書籍など: 30 件
- ②学会発表: 招待講演 167 件、一般講演 164 件
- ③国内特許出願: 12 件、海外特許出願: 3 件
- ④受賞: 紫綬褒章(2007 年)、第 8 回江崎玲於奈賞(2011 年)など 9 件
- ⑤新聞報道等: 25 件

以上のように論文等の発表、招待講演、一般講演等は群を抜く数字であり、論文が掲載されているジャーナルも Science、Nature Photonics、Physical Review Letter、Nano Letter などインパクトファクターの高い論文誌が多い。局所的圧力効果と SPP 増強ラマンスペクトロスコープを組み合わせることで 4nm 空間分解能を達成した論文や金粒子を用いた生細胞の三次元イメージングの論文など世界初の多くの重要な成果を発表している。さらに、本研究の主テーマではない金属ロッドアレイを用いたナノレンズやプラズモニックホログラフィの提案なども Science などの雑誌に掲載されている。これらの成果は今回得られたプラズモニック顕微鏡に関する成果と相まって、ナノスケールで光を扱う分野全体を大きく発展させるものとして特筆に値する。招待講演が極めて多く国際的にも高い評価を得ていること、積極的なマスコミ発表に加えて開発された技術を啓蒙する社会活動も活発に行われていること、外国出願も含めて多数の特許が出願されていることも極めて高い評価に値する。紫綬褒章や江崎玲於奈賞など大変大きな受賞があることも特筆に値する。以上のように、本研究では当初の目標が質、量の両面で十分に達成されており、その成果は、世界的に見ても類を見ないレベルである。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

カーボンナノチューブの局所的な歪のカラー画像化、圧力印加プラズモニック顕微鏡での 10nm の壁を打破する空間分解能の達成などいずれもプラズモニック顕微鏡の新機能を開拓するものであり、科学的にも技術的にも非常に高いインパクトを社会に与える重要な研究である。国内外の類似研究と比較しても、イメージング、増強度、空間分解能のいずれに関しても得られた成果は突出している。招待講演の多さからもわかるように国際的

な注目度も極めて高く、研究成果の科学的・技術的インパクトやその重要度は世界的に認知されている。探針の再現性ある製造法がきちんと研究されたことも計測・分析機器の研究としては大変重要な成果であり、プラズモニック顕微鏡の汎用性が高まることで今後さらに大きな波及効果が期待できる。金粒子による生細胞の三次元観察も画期的な成果である。細胞に対する危険度の小さい金粒子が使えること、生細胞自体が有する機能で金粒子が移動することから、粒子の移動情報と SPP 増強ラマン散乱の情報を組み合わせることで生体機能に関する多くの知見が得られると考えられる。今後、生物や医学分野との連携が進展することで、これらの分野へのプラズモニック顕微鏡の応用が急速に進展する可能性が認められ、非常に大きい科学的・技術的インパクトがある。以上の観点から、本研究は戦略目標に大いに貢献し、またその成果は十分に大きな社会的インパクトを与えると評価できる。電子顕微鏡、AFM、STM 等とは異なる、物質のナノ領域の情報を取得できる新たな計測・分析手法としてプラズモニック顕微鏡の今後の発展が楽しみである。

4-3. 総合的評価

本研究では探針による圧力印加とプラズモニック顕微鏡を組み合わせることで世界初の快挙として4nmの空間分解能を実証し、さらに分解能を改善できる可能性を示した。これは従来 10nm~50nm の空間分解能に限られていたプラズモニック顕微鏡を飛躍的に発展させるもので特筆に価する。光学的測定の特長を活かして波長に依存したイメージ(カラー化したイメージ)をナノスケールで得ようとする画期的な試みでは、カーボンナノチューブの局所的な歪を 20nm の空間分解能で二次元カラー・イメージとして捉えることに成功した。今後は完成した圧力印加プラズモニック顕微鏡を用いて真にナノメートル・オーダーで二次元カラー・イメージングが行われることを期待したい。さらに、これらの成果の基礎として探針の先端形状と SPP 電界強度の関係をきちんと解析し、増強効果の強い探針を再現性良く作ることを実現した。探針によるラマン信号の増強効果はプラズモニック顕微鏡の性能を支配する大変重要なもので、増強効果に優れた探針の再現性のある作製はプラズモニック顕微鏡の汎用計測機器としての実用化に向けた大きな進展である。商用機作製への意欲も見られ、今後の成果が期待される。さらに、生きた細胞内での金ナノ粒子を用いた三次元イメージングなど、今後の展開が期待できるプラズモニック顕微鏡の新境地を開拓した。これらの成果は当初の目標を十分に上回っており、世界最高性能のプラズモニック走査分析顕微鏡を開発したものとして特筆に価する。この装置を用いた応用例は今後多くの分野へのプラズモニック走査顕微鏡の波及効果を期待させるものであり、社会的に多大なインパクトを与える成果である。多数の論文が主要なジャーナルに出版されていること、国際的にも高い評価を得ていること、紫綬褒章や江崎玲於奈賞など重要な受賞があることも素晴らしい。これらの成果に加えて、本研究に参加した若手研究者が次の職を得て巣立っていったことは、若手の人材育成がしっかり行われこの分野の後継者がしっかり育っていることの証であり、極めて高い評価に値する。以上から、本研究では研究領域の趣旨にてらして極めて高い優れた成果が得られたと結論できる。