

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」  
平成 18 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

プラズモニック走査分析顕微鏡

## 1. 研究実施の概要

本研究では、金属ナノ構造内で励起した電子の量子的な集団振動「表面プラズモンポラリトン (SPP)」をプローブとして用いる新しいナノスケール顕微分析技術を開拓する。SPP はナノスケールの金属微細構造に光を照射することによって励起され、表面にしみ出す増強電場を伴って金属構造の内部に局在する。ラマン分光法をはじめ、第二高調波(SHG)、コヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)など各種非線形分光法と融合させることによって、原子・分子をナノスケールで顕微分析する。さらに、分子に対して力学的に圧力印可して形態や化学結合、配向の変化を誘起し、スペクトルピークの生成・シフトを計測することにより、ナノスケールのフォトン場の中に存在する分子を一つずつ選択的に抽出し分光学的に分析する。最終的に、単一分子感度と 1nm の空間分解能を有する顕微分析法の確立を目指す。従来の電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、光学顕微鏡とは異なる新しい顕微鏡であり、エレクトロンとフォトンとフォノン、さらにフォースが相互に作用して物質情報を可視化する。また、金属ナノ構造を3次元にアレイ化し、これまで自然界に存在しなかった新しい光学的機能性を持つプラズモニックマテリアルの開発も目指す。

上記の研究課題の実現に向けて、今年度は、前年度に引き続き金属ナノ探針と試料の相互作用の測定技術の開発、SPP ナノ顕微分光分析システムに用いる金属ナノ探針の設計および作製、金属ナノ探針の作製に利用する金属イオン／高分子ポリマーのコンポジット材料の設計、ラマンスペクトルおよびラマン分光画像解析用のソフトウェアの開発に取り組んだ。

## 2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

### 1. ナノ顕微分光グループ (大阪大学)

前年度に引き続き、金属ナノ探針と試料分子間に作用する近接効果(化学的効果・力学的効果・電磁気学的効果)をその場観察するSPPナノ顕微分光分析システムの開発をおこなった。本年度は、昨年度に開発したラマン散乱光強度の距離依存性測定機構を用いて、2つの金属ナノ構造体間に生成されるギャップモードSPPの測定をおこなった。具体的には、銀フィルム上に4-アミノチオールフェノールの単分子膜を作製し、銀ナノ探針を用いてラマン散乱光強度の距離依存性を測定した。その結果、金属基板を用いずに銀ナノ探針のみを用いた場合と比べて、散乱光強度の減衰距離が1/2以下になることと散乱光強度が100倍以上高くなることを観測し、ギャップモードSPPを用いると空間分解能と感度を向上できることを実証した[1]。

加えて、接触(コンタクト)モード原子間力顕微鏡を用いたシステムにおいて、アデニン分子のスペクトルの強度・振動数が時間的に揺らぐ挙動を観測した。時間的な揺らぎは単一分子のSERS(表面増強ラマン散乱)スペクトルに特有の挙動であることから、本結果より、SPPナノ顕微分光分析システムの単一分子検出感度の可能性を示すことができた。さらに、密度汎関数法により計算したアデニン分子のラマンスペクトルと実験結果を比較して、スペクトル揺らぎの要因を分子配向・吸着状態の時間的な変化と推定した[2]。

また、本測定機構を半導体基板表面のナノスケールな分析イメージングへの応用研究にも取り組んだ。とくに、高いキャリア移動度を有することで近年注目されている歪みシリコン基板表面の応力分布の測定を行った。励起波長、照明方法、探針の形状・材質などを最適化し、検出効率の向上を図った[3,4]。SPP増強されたラマン散乱光が偏光解消することに着目し、偏光解消した成分のみを検出するシステムを構築し、検出感度を向上することに成功した[5]。

### 2. SPP デザイングループ (理化学研究所)

前年度に引き続き、SPPナノ顕微分光分析システムに用いられる金属ナノ探針の設計および作製に取り組んだ。高い電場増強度を有する金属ナノ探針を再現性良く作製するために、単結晶金属ナノ粒子を探針先端に付着させて金属ナノ探針とする。単結晶金属ナノ粒子は、ナノスケールのエッジを有しておりエッジで極めて高い電場増強が得られるうえ、形状・サイズを適切に制御することでプラズモン共鳴波長をチューニング可能であり、大きな増強効果を得ることができる。合成方法として、多価アルコールによるイオン還元を利用したポリオール法を用いた。とくに、銀単結晶のポリオール合成において、反応溶液中の各溶質濃度によってエッチング力を調整し、選択的にキューブのみを成長させることに成功した。図1aに合成された単結晶キューブのSEM像を示す。均一な形状・サイズのナノ構造を高い収率で再現性よく得られた。さらに合成条件を変化させて、各種ナノ構造の合成にも成功した(図1b-d)。この結果より、様々な形状の銀結晶を合成することが可能となった。

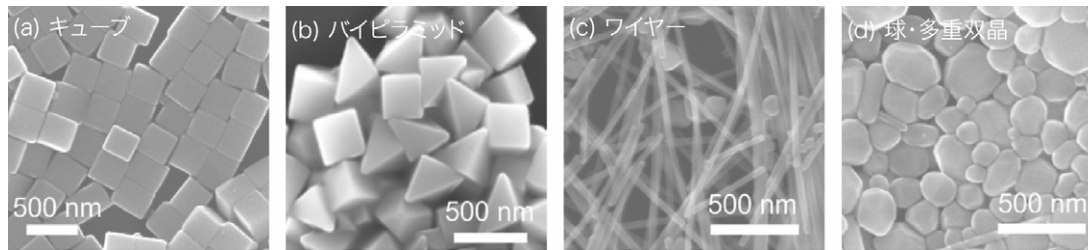


図 1:形状制御された銀ナノ結晶の SEM 像。合成条件を調整することで(a)キューブ、(b)バイピラミッド、(c)ワイヤー、(d)球および多重双晶が高収率で得られた。

### 3. 機能性材料グループ（中国科学院）

金属ナノ探針の作製に利用する金属イオン／高分子ポリマーのコンポジット材料の設計および配合条件の調整に取り組んだ。とくに、金属イオンの光還元による金属ナノ構造作製のための、材料のコンセプトを提案し、実験的に実現した。銀イオン溶液中に近赤外パルスレーザーを集光することで、集光スポット内で二光子還元により固体銀を析出させることができる。本研究では、銀イオン溶液中に界面活性剤 (NDSS: ジオクチルナトリウムスルホスクシネート) を混合したとき、界面活性剤が成長する銀結晶の表面を覆うことで、自己成長を阻害する役割を果たすことを見出した。これにより、集光スポットサイズよりも微細な構造が作製できることを実験的に示した。図 2 に、作製した銀のナノ細線の電子顕微鏡像を示す。120 nm のサイズの細線を作製することができた。

この結果は、本手法により、波長以下の微細さを有する任意の三次元金属ナノ構造を作製できるようになったことを意味する。今後、材料の配合条件やレーザーの照射条件を最適化し、さらに微細な構造の作製を目指す。

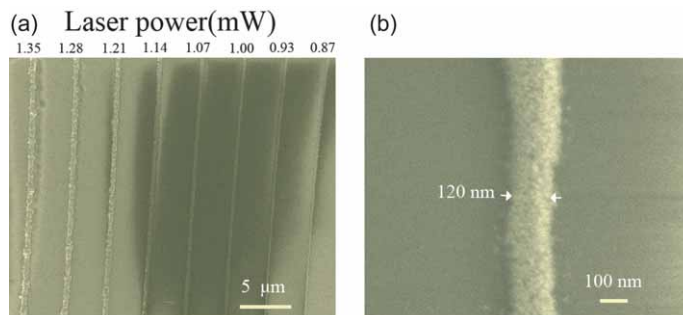


図 2: 二光子還元により作製した銀の細線。(a) 銀細線のレーザー強度に対する依存性。(b) レーザー強度 0.87mW で作製された細線。120nm 細線の作製に成功した。

### 4. スペクトル解析グループ（ナノフoton株式会社）

本年度は、ラマン散乱スペクトルおよびラマン分光画像解析用のソフトウェアの開発をおこなった。本ソフトウェアには、金属探針と試料分子間の化学的・力学的相互作用によるスペクトルの変化を解析する機能と、そのスペクトル変化をもとに試料の2次元ラマン分光画像を構築する機能を搭載した。具体的には、非線形最適化法を用いたピークフィッティング機能、最小二乗法を用いたスペクトルの成分分離機能などを付加し、スペクトルのピークシフトやピーク強度変化を解析および画像化できるようにした。上記の機能に加え、背景光となる蛍光の除去機能、主成分分析機能、

スペクトルの平滑機能、ラマン散乱データベースの参照機能、ピーク検出機能等も本ソフトウェアに付加し、ラマン散乱スペクトル解析ソフトウェアとしての汎用性を高めた。

さらに本年度は、ナノ顕微分光グループが測定した力学的効果によるラマンスペクトル変化の解析をおこなった。具体的には、CNT を同径方向に歪曲させた分子モデルを立て、密度汎関数法を用いて構造最適化し、ラマン散乱の振動数変化を計算した。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「ナノ顕微分光」グループ

① 研究分担グループ長:河田 聡(大阪大学大学院、教授)

##### ② 研究項目

- SPP ナノ顕微分光装置の設計・試作
- 分子振動計算
- 化学的効果、力学的効果の観察
- 液中 AFM の試作
- 生体分子の観察
- 分子検出技術の確立

#### (2)「SPP デザイン」グループ

① 研究分担グループ長:早澤 紀彦((独)理化学研究所、研究員)

##### ② 研究項目

- 金属ナノ探針の設計
- 金属ナノ探針の作製
- 顕微鏡への導入と特性評価
- プラズモニックマテリアル構造の理論設計、材料の選定
- 金属ナノ構造アレイ作製
- プラズモニックマテリアルの作製、特性評価

#### (3)「機能性材料」グループ

① 研究分担グループ長:段 宣明(中国科学院、教授)

##### ② 研究項目

- 金属ナノ探針のためのナノ構造作製
- プラズモニックマテリアル用コンポジット材料開発
- 新しいナノ加工技術の探求

(4)「スペクトル解析」グループ

① 研究分担グループ長: 太田 泰輔 (ナノフoton株式会社、主任研究員)

② 研究項目

- スペクトル解析のためのアルゴリズム開発
- ラマンスペクトルデータベース構築
- 超解像分析法の開発

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 1 Taka-aki Yano, Taro Ichimura, Atsushi Taguchi, Norihiko Hayazawa, Prabhat Verma, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,  
"Confinement of enhanced field investigated by tip-sample gap regulation in tapping-mode tip-enhanced Raman microscopy,"  
Appl. Phys. Lett., Vol. 91, No. 121101 (2007).
- 2 Taro Ichimura, Hiroyuki Watanabe, Yasuhiro Morita, Prabhat Verma, Satoshi Kawata, and Yasushi Inouye,  
"Temporal fluctuation of tip-enhanced Raman spectra of adenine molecules,"  
J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 26, pp. 9460-9464 (2007).
- 3 Norihiko Hayazawa, Masashi Motohashi, Yuika Saito, Hidekazu Ishitobi, Atsushi Ono, Taro Ichimura, Prabhat Verma, and Satoshi Kawata,  
"Visualization of localized strain of crystalline in nano-scale by tip-enhanced Raman spectroscopy & microscope,"  
J. Raman Spectrosc., Vol. 38, Issue 6, pp. 684-696 (2007).
- 4 Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, Masashi Motohashi, and Satoshi Kawata,  
"Highly efficient tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy of strained silicon in nanoscale,"  
Rev. Sci. Instrum. Vol. 79, No. 013706 (2008).
- 5 Masashi Motohashi, Norihiko Hayazawa, Alvarado Tarun, and Satoshi Kawata,  
"Depolarization effect in reflection-mode tip-enhanced Raman scattering for Raman active crystals,"  
J. Appl. Phys., Vol. 103, No. 034309 (2008).
- 6 Hidekazu Ishitobi, Mamoru Tanabe, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata,  
"Nanomovement of azo polymers induced by metal tip enhanced near-field

- irradiation,"  
Appl. Phys. Lett., Vol. 91, 091911 (2007).
- 7 Katsumasa Fujita, Minoru Kobayashi, Shogo Kawano, Masahito Yamanaka, and Satoshi Kawata,  
"High-resolution confocal microscopy by saturated excitation of fluorescence,"  
Phys. Rev. Lett., Vol.99, 228105 (2007).
  - 8 Atsushi Ono, Kyoko Masui, Yuika Saito, Takao Sakata, Atsushi Taguchi, Masashi Motohashi, Taro Ichimura, Hidekazu Ishitobi, Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, Prabhat Verma, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,  
"Active Control of the Oxidization of a Silicon Cantilever for the Characterization of Silicon-based Semiconductors,"  
Chem. Lett., Vol. 37, No. 1, pp. 122-123 (2008).
  - 9 Junfeng Song and Remo Proietti Zaccaria,  
"Manipulation of light transmission through sub-wavelength hole array,"  
J. Opt. A: Pure Appl. Opt., Vol. 9, pp. S450-S457 (2007).
  - 10 Atsushi Ishikawa, Takuo Tanaka, and Satoshi Kawata,  
"Magnetic excitation of magnetic resonance in metamaterials at far-infrared frequencies,"  
Appl. Phys. Lett., Vol. 91, No. 113118 (2007) .
  - 11 Sana Nakanishi, Satoru Shoji, Satoshi Kawata, Hong-Bo Sun,  
"Giant Elasticity of Photopolymer Nanowires,"  
Appl. Phys. Lett., Vol. 91, 063112 (2007).
  - 12 Hidekazu Ishitobi, Mamoru Tanabe, Zourheir Sekkat, Satoshi Kawata,  
"The anisotropic nanomovement of azo-polymers,"  
Opt. Express, Vol. 15, pp.652-659 (2007).
  - 13 Jie Gu, Yulan Wang, Wei-Qiang Chen, Xian-Zi Dong, Xuan-Ming Duan, S. Kawata,  
"Carbazole-based 1D and 2D hemicyanines: synthesis, two-photon absorption properties and application for two-photon photopolymerization 3D lithography,"  
New J. Chem., Vol. 31, pp.63-68 (2007).
  - 14 Kenji Takada, Koshiro Kaneko, Yu-Dong Li, Satoshi Kawata, Qi-Dai Chen, and Hong-Bo Sun,  
"Temperature effects on pinpoint photopolymerization and polymerized micronanostructures,"  
Appl. Phys. Lett., Vol. 92, No. 041902 (2008).

- 15 Satoru Shoji, Hidemasa Suzuki, Remo Proietti Zaccaria, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata,  
"Optical polarizer made of uniaxially aligned short single-wall carbon nanotubes embedded in a polymer film,"  
Phys. Rev. B (in press).
- 16 Sana Nakanishi, Satoru Shoji, Hirofumi Yoshikawa, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata,  
"Size dependent change of transition temperature in polymer nano-wires,"  
J. Phys. Chem. B (in press).
- 17 Keisaku Hamada, Katsumasa Fujita, Nicholas Smith, Minoru Kobayashi, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,  
"Raman microscopy for dynamic molecular imaging of living cells,"  
J. Biomed. Opt. (in press).
- 18 Yuika Saito, Minoru Kobayashi, Daigo Hiraga, Katsumasa Fujita, Shogo Kawano, Nicholas Smith, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata,  
"Z-polarization sensitive detection in micro Raman spectroscopy by radially polarized incident light,"  
J. Raman Spectrosc. (in press).
- 19 Zheng-Bin Sun, Xian-Zi Dong, Wei-Qiang Chen, Sana Nakanishi, Xuan-Ming Duan, and Satoshi Kawata,  
"Multicolor polymer nanocomposites in situ synthesis and three-dimensional microstructures fabrication,"  
Adv. Mater. (in press).

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:3 件 (CREST 研究期間累積件数:3 件)