

「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

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。この増強電場で試料のラマン散乱や蛍光・発光を励起することにより、分子・原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加して形態や化学結合、配向の変化を誘起し、分光情報の変化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分光分析する。1ナノメートルレベルの空間分解能での光学イメージングを目指す。

今年度は、再現性良く2次元イメージングを行うことを念頭に置いて、SPP ナノ顕微分光分析システムの安定化、高感度 SPP プローブの評価・作製法の開発に注力した。SPP プローブと試料間距離がサブナノメートルの領域で発現するスペクトル変化の観測にも成功し、引力圏でのスペクトル変化を利用して 1nm の空間分解能を実現する可能性を見出した。3次元SPPナノイメージングシステムの開発にも取り組み、生細胞内を 250msec の時間分解能でラマン・分光イメージングすることに成功した。微細でかつ表面がスムーズな金属構造を作製する手法も開発した。

§ 2. 研究実施体制

(1)大阪大学 (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
- ・ 化学的効果、力学的効果の観察

- ・ 生細胞内の3次元ナノイメージング
- ・ 分子検出技術の確立

(2) 理化学研究所 (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) 中国科学院 (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) ナノフoton株式会社 (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
- ・ 分子振動計算

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

1. ナノ顕微分光グループ (大阪大学・理化学研究所)

2次元イメージングを再現性高く行うことに主眼を置き、SPP ナノ分光装置の安定性の向上を図った。金属ナノ探針の位置ドリフトを実時間で補正する機構を開発した。ラマン散乱励起用のレーザー集光スポット内に金属ナノ探針を配し、探針先端で散乱された励起光を4分割フォトダイオードで検出し、その強度変化から探針位置を測定した。その結果、10nm 程度の精度で集光スポット

内の探針位置を検出することに成功した。これにより、集光スポット内でのプローブ位置のドリフト補正を実時間で起こすことができるようになり、長時間での安定的なイメージングが可能となった。また、直線偏光をラディアル偏光に変換する位相素子[12]を用いて、高効率で探針の SPP 増強効果を誘起できる入射光学系を作製し、スペクトル測定・イメージング時間の短縮を図った。

2次元イメージング用の標準試料の開発にも取り組んだ。試料として形状が既知である単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を採用し、原子間力顕微鏡を用いて SWCNT を操作し、アルファベット文字などの任意の形状を作製する技術を開発した。

金属ナノ探針と測定対象分子間に作用する力学的効果[2]を利用して2次元平坦試料(アデニン分子のナノ結晶)の SPP ナノ分光イメージングをおこない、空間分解能を検証した[1]。銀ナノ探針で 0.3nN の応力を試料表面に印加した状態でナノ結晶のエッジ付近で次元走査し、ラマンスペクトル変化を測定した。アデニンの代表的な分子振動モードであるリングブリージングモード(RBM)の振動数を探針走査位置に対してプロットした結果、4nm のエッジレスポンスが得られた。これにより、前年度に SWCNT(次元細線構造)を測定した時と同程度の空間分解能を実現した。空間分解能は印加応力に依存することを示し、その依存性は試料の分子構造と力学特性によって異なることも示した。

金属ナノ探針と試料分子間の距離をサブナノメートルスケールで制御しながら、ラマンスペクトルの距離依存性を測定するシステムを新規開発した[3]。本システムでは、金属探針をタッピングモード用 AFM によって制御し、試料表面上において一定の周波数で上下振動させた(図 1(a))。タッピングの周期に対してストロボスコープ的に照明する位相を変化させることで、タッピング振幅内における金属ナノ探針と試料分子間の任意の距離におけるスペクトルを $\sim 0.1\text{nm}$ の距離精度で測定することに成功した(図 1(b))。このシステムを用いて、銀ナノ探針とアデニン分子ナノ結晶の距離を縮めながらラマンスペクトルを測定した結果、 0.1nm の距離においてスペクトル変化が観測された(図 1(c))。この距離領域では引力が支配的に作用するため、探針と試料間の相互作用領域は斥力圏よりも小さい。これは、引力圏でのスペクトル変化を用いてイメージングを行えば、従来の斥力領域でのイメージングに比べて、空間分解能を向上できることを示している。

SPP ナノ顕微分光装置を用いて、グ

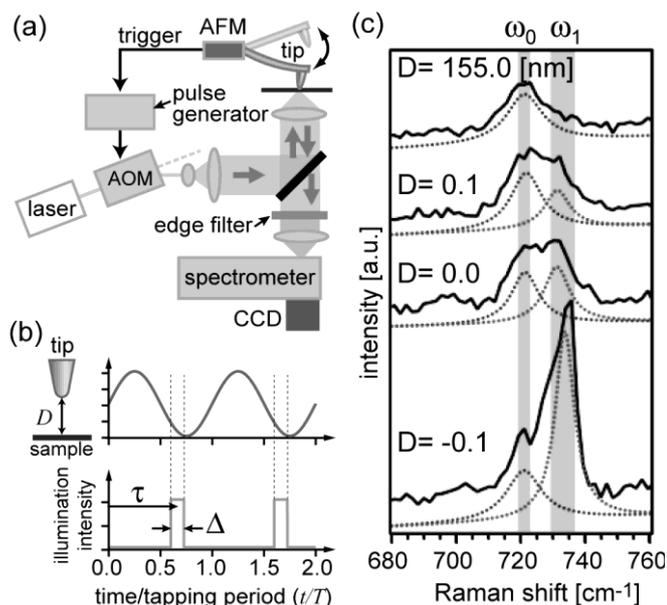


図 1 ラマンスペクトルの探針試料間距離依存変化の計測法。(a)測定装置、(b)測定法の説明、(c)アデニンナノ結晶(高さ7nm)における測定結果。

ラフェン[11]や歪みシリコン[9, 10]などのナノ分析を行い、本分光装置の汎用性を高めた。さらに、金属ナノ探針先端の SPP 増強場を使ってアゾベンゼン分子の光異性化反応を局所的に誘起し、試料表面をナノスケールで加工することに成功した[15]。

金属ナノ探針の代わりにシリコン探針を用いた場合、避雷針効果によって先端の電場強度が増幅されることを示した[13, 14]。シリコン探針は、金属探針と比べて SPP による巨大な電場増強効果は期待できないが、蛍光測定の際には消光効果を受けないという利点を有する。

2. SPP デザイングループ (理化学研究所・大阪大学)

SPP ナノ分光装置によりナノラマン分光イメージングを、高効率かつ再現性よく実現するためには、高い電場増強を与える SPP プローブを作製することが必要不可欠である。これを実現する一つの手立てとして、SPP プローブのプラズモン共鳴波長をチューニングする方法を提案した。これまで、シリコンカンチレバーに銀または金の膜を真空蒸着して SPP プローブを作製してきた (Ag/Si プローブ) が、シリコンを酸化させてから金属膜を蒸着する。酸化シリコン(SiO_2)の誘電率はシリコンより低いため、その上に銀を蒸着して得られるプローブ (Ag/ SiO_2 プローブ)のプラズモン共鳴波長は、Ag/Si プローブに比べて短波長側にシフトする。 SiO_2 層の厚さは酸化時間により制御できるため、連続的に共鳴波長を変化させることができると考えた。

この効果を検証するために、プローブのプラズモン共鳴波長の SiO_2 膜厚依存性を、FDTD (有限差分時間領域法)を用いた電磁場計算により調べた。図2(a)に計算モデルを示す。SPP プローブ先端を球形粒子でモデル化し、全直径と銀の膜厚をそれぞれ 50nm と 10nm に固定して、 SiO_2 層の膜厚に対する近接場散乱強度のスペクトルを解析した (図2(b))。この結果、 SiO_2 層の膜厚の増加と共に、プラズモン共鳴波長が短波長側にシフトすることが明らかになった。また、散乱強度も、 SiO_2 層の厚さとともに増大している。このことは、 SiO_2 の吸収が Si に比べて低いため、損失が減ったことによると考えられる。また、この計算により、 SiO_2 の膜厚を正確に制御することで、所望のプラズモン共鳴波長を有する SPP プローブを作製できることを示した。

シリコンは、水蒸気噴霧中で 1100°C に加熱することにより酸化できる(wet 酸化)。実際に、シリコ

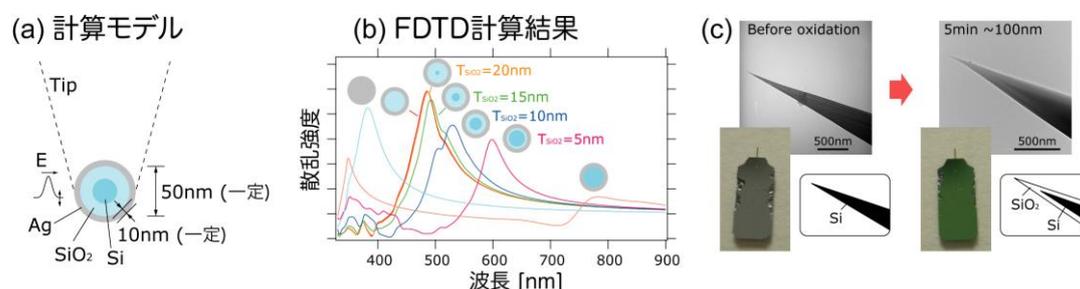


図2 シリコン酸化層を利用したプラズモン共鳴波長チューニング (a) 計算モデル、(b) SiO_2 層の厚さに依存したスペクトル変化、(c) wet酸化前後のプローブのTEM像。

ンカンチレバーを酸化して、その先端の変化を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。図2(c)

に、酸化前と酸化後の TEM 像を示す。酸化後の TEM 像では、先端が二層構造になっている様子がわかる。この TEM 像から SiO₂ 層の厚さは約 100nm であることがわかった。今後、酸化時間や水蒸気流量を微調整し、プラズモン共鳴波長を精密に制御することを目指す[6]。

これらの SPP プローブのプラズモン共鳴波長を測定するために、レイリー散乱スペクトル測定装置を新たに設計、試作した。キセノンランプからの白色光を油浸対物レンズにより基板表面にエバネッセント集光照明し、SPP プローブ先端からの散乱光のスペクトルを横方向で測定した。これにより、SPP プローブ先端から約 100nm 程度の領域のみが照明されるため、SPP プローブ先端の光学特性の評価が可能となる。実際に、Ag/Si プローブや Ag/SiO₂ プローブ、さらに金を蒸着したプローブ(Au/Si プローブ)の散乱スペクトルを測定し、評価した。

また、タンパク質や DNA などの生体分子の構造分析に有効な深紫外領域(200-300nm)の共鳴ラマン分光を SPP 顕微鏡下で実現することを目指し、紫外領域で電場増強効果を有する SPP プローブを設計・試作した。金属材料としてアルミニウムを選定した。アルミニウムのナノ構造は紫外領域で表面プラズモン共鳴する上、複素誘電率の虚部の値が小さいので、低損失で高効率な電場増強効果が得られる[9]。実際に、アルミニウムでナノプローブを作製し、DNA 塩基分子の一つであるアデニン分子のラマン散乱を増強させることに成功した[5]。

このほか、蛍光色素分子からの発光エネルギーを伝搬型のプラズモンエネルギーに変換できる新奇プラズモニック結晶構造を設計し、実験的に実現した[16]。

3. 機能性材料グループ (中国科学院・理化学研究所)

SPP プローブ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開発に取り組んだ。金属イオンの光還元による金属ナノ構造作製のための、材料の新奇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する。集光スポットを任意に走査することで、任意形状の金属ナノ構造を作製する。前年度まで、界面活性剤(n-Decanoylsarcosine Sodium Salt: NDSS)が銀結晶の核形成を促進し自己成長を阻害する役割を果たすことを見出し、微細な三次元金属ナノ構造の加工を実現してきたが、本年度は、界面活性剤として脂肪酸塩を用いると、微細構造を作製できることに加え、スムーズな金属表面が得られることを新たに明らかにした。銀イオン溶液内に炭素原子数が n=4,5,7,9 の脂肪酸塩を添加し、フェムト秒レーザーを集光して、銀細線を作製して、その効果、および炭素原子数に対する依存性を調べた。その結果、炭素原子数 n が大きい方が、すなわち炭化水素鎖が長い方が、より微細でかつ表面がスムーズな構造を作製できることがわかった[8]。また、NDSS による微細構造形成についても、試薬の濃度および二光子重合の条件の最適化を進めた[7]。

4. スペクトル解析グループ (ナノフoton株式会社・大阪大学)

種々の構造(直径、カイラリティ)の SWCNT に対して、探針加圧によってチューブ断面が楕円形に歪んだ分子モデルを立て、そのラマンスペクトル変化を量子化学的に解析した。その結果、

直径が同等であっても、カイラリティが異なると、SWCNT の断面が歪曲した時のスペクトル変化が異なることがわかった。

スペクトル解析結果をナノ顕微分光グループに逐次フィードバックし、SPP ナノ分析顕微鏡の分析能の向上に努めた。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Taka-aki Yano, Prabhat Verma, Yuika Saito, Taro Ichimura, and Satoshi Kawata, "Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres," Nature Photonics, Vol. 3, pp. 473-477 (2009). DOI: 10.1038/nphoton.2009.74.
2. Satoshi Kawata, Yasushi Inouye and Prabhat Verma, "Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing" Nature Photonics, Vol. 3, pp. 388-394 (2009). DOI : 10.1038/nphoton.2009.111.
3. Taro Ichimura, Shintaro Fujii, Prabhat Verma, Taka-aki Yano, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata, "Subnanometric near-field Raman investigation in the vicinity of a metallic nanostructure," Phys. Rev. Lett., Vol. 102, 186101 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.186101.
4. Katsumasa Fujita, Sawako Ishitobi, Keisaku Hamada, Nicholas I. Smith, Atsushi Taguchi, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata, "Time-resolved observation of surface-enhanced Raman scattering from gold nanoparticles during transport through a living cell," J. Biomed. Opt., Vol. 14, 024038 (2009). DOI: 10.1117/1.3119242
5. Atsushi Taguchi, Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Hidekazu Ishitobi, and Satoshi Kawata, "Deep-UV tip-enhanced Raman scattering," J. Raman Spectrosc. Vol. 40, pp. 1324-1330 (2009). DOI 10.1002/jrs.2287.
6. Atsushi Taguchi, Norihiko Hayazawa, Yuika Saito, Hidekazu Ishitobi, Alvarado Tarun, and Satoshi Kawata, "Controlling the plasmon resonance wavelength in metal-coated probe using refractive index modification," Opt. Express, Vol. 17, pp. 6509-6518 (2009). DOI:10.1364/OE.17.006509.
7. Yao-Yu Cao, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka, Xuan-Ming Duan, and Satoshi Kawata, "3D Metallic Nano-Structure Fabrication By Surfactant-Assisted Multi-Photon-Induced

- Reduction,"
 Small, Vol. 5, pp. 1144-1148 (2009). DOI: 10.1002/sml.200801179.
8. Yao-Yu Cao, Xian-Zi Dong, Nobuyuki Takeyasu, Takuo Tanaka, Zhen-Sheng Zhao, Xuan-Ming Duan and Satoshi Kawata,
 "Morphology and size dependence of silver microstructures in fatty salts-assisted multiphoton photoreduction microfabrication,"
 Appl. Phys. A, Vol. 96, pp. 453-459 (2009). DOI 10.1007/s00339-009-5270-7.
 9. Norihiko Hayazawa, Alvarado Tarun, Atsushi Taguchi, and Satoshi Kawata,
 "Development of Tip-Enhanced Near-Field Optical Spectroscopy and Microscopy,"
 Jpn. J. Appl. Phys. 48, 08JA02 (2009). DOI: 10.1143/JJAP.48.08JA02.
 10. Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata,
 "Tip-enhanced Raman spectroscopy for nanoscale strain characterization,"
 Anal. Bioanal. Chem., Vol. 394, pp. 1775-1785 (2009). DOI 10.1007/s00216-009-2771-3.
 11. Yuika Saito, Prabhat Verma, Kyoko Masui, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata
 "Nano-scale Analysis of Graphene Layers by Tip-enhanced Near-field Raman Spectroscopy"
 J. Raman Spectrosc. Vol. 40, pp. 1434-1440 (2009). DOI: 10.1002/jrs.2366.
 12. Yuika Saito, and Prabhat Verma,
 "Imaging and spectroscopy through plasmonic nano-probe,"
 Eur. Phys. J. Appl. Phys., Vol. 46, 20101 (2009). DOI: 10.1051/epjap/2009073.
 13. Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Atsushi Taguchi, Hiroshi Abe, and Satoshi Kawata,
 "Tip-enhanced two-photon excited fluorescence microscopy with a silicon tip,"
 Appl. Phys. Lett. Vol. 94, 193112 (2009). DOI: 10.1063/1.3138132.
 14. Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Atsushi Taguchi, and Satoshi Kawata,
 "One-Photon and Two-Photon Excited Fluorescence Microscopy Based on
 Polarization-Control: Applications to Tip-Enhanced Microscopy,"
 J. Appl. Phys. Vol. 106, 113103 (2009). DOI:10.1063/1.3259378.
 15. Z. Sekkat, H. Ishitobi, M. Tanabe, S. Shoji, and S. Kawata,
 "Surface Nanofabrication in Photosensitive Polymers at the diffraction limit of light and down
 to 47 nm by Metal Tip-Enhanced Near Field light: Light Induced Nanomovement of Polymers,"
 M. J. Condensed Matter Vol. 11, pp. 111-117 (2009).
 16. Takayuki Okamoto, Janne Simonen, and Satoshi Kawata,
 "Plasmonic crystal for efficient energy transfer from fluorescent molecules to long-range
 surface plasmons,"
 Opt. Express, Vol. 16, pp. 8294-8301 (2009). DOI: 10.1364/OE.17.008294.
 17. Takeo Minamikawa, Mamoru Hashimoto, Katsumasa Fujita, Satoshi Kawata, and Tsutomu
 Araki,

"Multi-focus excitation coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy and its applications for real-time imaging,"

Opt. Express, Vol. 17, pp. 9526-9536 (2009). DOI:10.1364/OE.17.009526.

18. Kazumasa Uetsuki, Prabhat Verma, Taka-aki Yano, Yuika Saito, Taro Ichimura, and Satoshi Kawata,

"Experimental identification of chemical effects in surface enhanced Raman scattering of 4-aminothiophenol,"

J. Phys. Chem. C, in press, DOI: 10.1021/jp9114805.

19. Prabhat Verma, Taro Ichimura, Takaaki Yano, Yuika Saito, and Satoshi Kawata,

"Nano-imaging through tip-enhanced Raman spectroscopy: Stepping beyond the classical limits,"

Laser & Photonics Review, in press, DOI 10.1002/lpor.200910039.

(4-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数 (国内 12 件)