

「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加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、ナノスケールの光子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、エレクトロンと光子とフォノン、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、SPP ナノ顕微鏡の空間分解能評価(4nmの空間分解能の実現)、3次元SPPナノイメージングシステムの試作、SPPナノ顕微分光分析システムに用いるSPPプローブの設計および作製、金属/ポリマーコンポジット材料およびナノ加工技術の開発、金属細線アレイを用いた新規カラーナノイメージング法の提案、ラマンスペクトル解析法の高精度・高機能化に取り組んだ。

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)

本年度は、SPP ナノ顕微分光装置による高分解能イメージングの実現のために、金属ナノ探針と測定対象分子間に作用する力学的効果を利用して単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のイメージングに取り組んだ。一本の SWCNT をガラス基板の上に配し試料として用い、この SWCNT のチューブ軸に対して垂直方向に銀ナノ探針を一定の探針応力(2.4nN)下で走査させながら、SPP 増強ラマンスペクトルを測定した。2.4nN の応力を印加した時の G-band(炭素原子間の伸縮振動モード)のスペクトルシフト量を光学信号としてマッピングした結果、図1に示すような空間応答が得られ、4nm の空間分解能を実現した。本手法により、従来のナノ光学顕微鏡では実現困難であった10nm以下の空間分解能を世界で初めて達成することに成功した。また、印加応力を変えて同様の測定を行った結果、印加応力が小さいほど、すなわち探針と試料間の接触面積が小さいほど空間分解能が高いことを見出した。さらに、印加応力を制御することによって接触面積が1nm²以下になることをヘルツの接触理論計算によって示し、原理的には1nmの空間分解能も実現可能であることがわかった。印加応力時のスペクトル変化は SWCNT の直径やカイラリティに依存することも見出し、SPP ナノ顕微分光装置の分析能力の高さも示した。さらに SPP ナノ顕微分光装置の応用研究もおこない、歪みシリコン表面に局在する20nm程度の応力分布をイメージングすることに成功した[2]。光圧を用いて単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を分散する技術開発にも取り組んだ[11]。

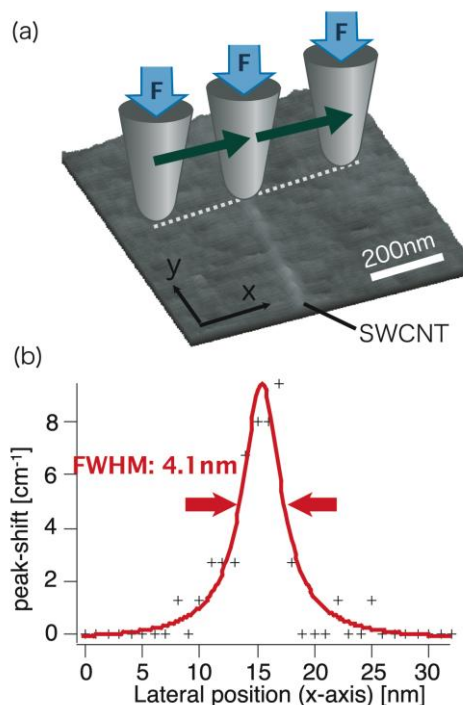


図1 (a)力学効果を用いたSWCNTのナノイメージングの模式図、(b)測定したSWCNTのスペクトルシフトマッピング。

ナノ金微粒子を SPP プローブとして用いた生細胞 3次元顕微分光イメージング法の開発にも取り組み、本年度は試料内のプローブ位置の測定とプローブ近傍のナノ領域に存在する分子からのラマン散乱光の検出を同時に行える顕微分光光学系の試作を行った[3]。試作した顕微分光光学系は、プローブ位置計測用の暗視野顕微光学系と試料内の分子の検出を行うラマン分光光学系[10]からなり、試料内の分子の位置と分子種を同時に測定できる。試料として生きたマクロファージ細胞を、SPP プローブとして直径50nmの金粒子を用いた。プローブを細胞内に導入し開発した顕微分光光学系を用いて測定した結果、プローブ位置とそこからのラマン散乱光を同時に計測できた(図2)。また、検出されるラマン散乱スペクトルはプローブの試料内位置により大きく変化し、分子の空間分布を反映したラマン散乱スペクトルが得られ

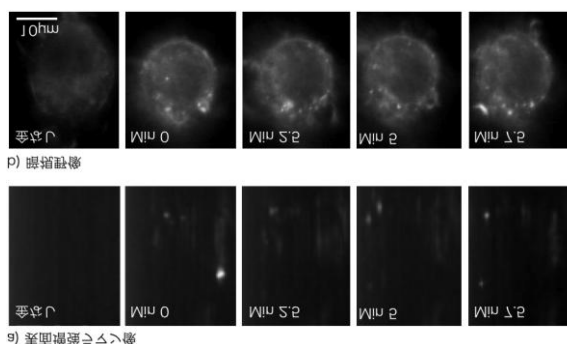


図2 金ナノ粒子を付加したマクロファージ細胞の a) 表面増強ラマン散乱像(波数領域 600 cm⁻¹~1750cm⁻¹)、および b) 暗視野像の時間変化。金ナノ粒子の移動と共に、ラマン散乱の強度分布も変化。

また、検出されるラマン散乱スペクトルはプローブの試料内位置により大きく変化し、分子の空間分布を反映したラマン散乱スペクトルが得られ

ていることを確認できた。本システムは、レーザー光と細胞の相互作用の機構解明の研究[13]にも貢献しうる。

2. SPP デザイングループ (理化学研究所)

本年度は、とくに高効率 SPP プロブの作製技術開発に尽力した。SPP による表面増強ラマン散乱において、ハロゲン化物イオンにより化学増強による散乱効率を最大100倍も向上することに成功した[5, 6]。通常のラマン散乱だけでなく、非線形ラマン散乱の一つであるハイパーラマン散乱についても、同様の化学増強の向上が得られることを初めて報告した。これは、SPP ナノ顕微分光において、探針プローブをハロゲン化物イオンにより前処理することで、探針直下で銀と化学的相互作用する分子のみのラマン散乱を選択的に増強できることを意味する。SPP プロブ作製のプロセス[4]への導入を検討したい。

金属ナノ探針の SPP を効率よく誘起する方法として、四分分割波長板によるラジアル照明法の利用を検討した。これにより、試料下側から基板を通して励起光を集光することで、探針に平行な(試料に垂直な)偏光を試料上に形成でき効率よく SPP 励起できる。これまでに、顕微鏡装置に実装し、試料上での偏光状態を確認した[12]。

また、SPP を利用した新規な2次元ナノイメージング法として、金属のナノ細線アレイを用いたナノレンズを提案・設計した。本手法では、金属ナノ細線が SPP を伝搬する性質を利用し、細線アレイにより光の二次元分布をアレイの反対側に結像する。とくに今年度は、長い1本のロッドよりもそれを分割してそれぞれの間にギャップを設けると、モード数を減らしてかつ帯域を広げられることを、FDTD による電磁場計算により見出した(図3)[1]。このことは、可視域でカラーのイメージングを実現できることを意味する。さらに、これを密に配列し3次的に扇型に広げると、ナノイメージングでかつ拡大鏡の役割を持つレンズを作ることが出来ることを提案した。

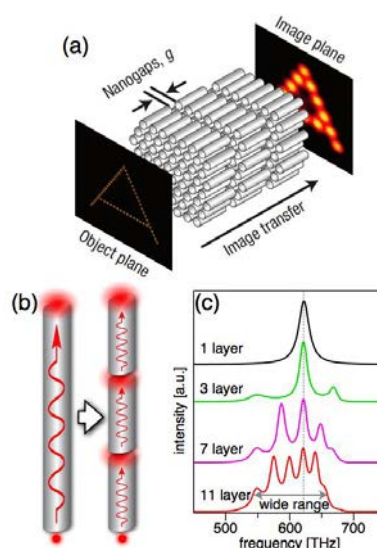


図3 (a)金属細線アレイを用いたナノレンズ。細線を細分化(b)すると、伝搬可能な振動数帯域が広がる(c)。

このほか、新規なプラズモニックデバイスとして、プラズモニックレーザーおよび有機 LED の設計・開発にも取り組んだ。[7, 8]。

3. 機能性材料グループ (中国科学院)

SPP プロ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。とくに、昨年度提案した界面活性剤を用いた二光子還元による金属ナノ構造作製法において、試薬の配合条件やレーザーの照射条件を最適化し、実際に複雑な三次元ナノ構造の作製に応用した。この方法では、銀イオン溶液中に界面活性剤を混合したときに界面活性剤が銀結晶の表面を覆うことで自己成長を抑制するため、集光スポットサイズよりも微細な加工分解能で構造を作製できる。図4(a)に、作製した銀の細線の電子顕微鏡像を示す。レーザー

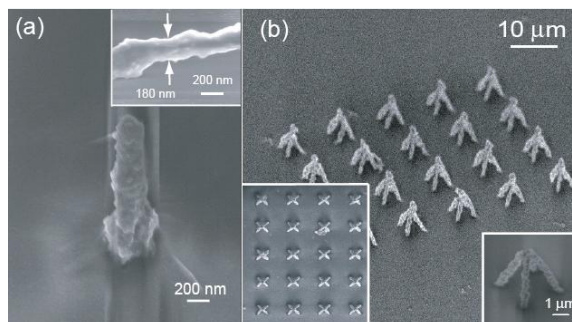


図4 界面活性剤を用いた二光子還元により作製した金属ナノ構造の電子顕微鏡像。(a) ナノ細線。(b) 三次元ナノ構造。

図4(a)に、作製した銀の細線の電子顕微鏡像を示す。レーザー

スポット走査により 180nm 以下の加工分解能で金属細線を描画できている。さらに、図4(b)に示すように、三次元ナノ構造の作製にも成功した[9]。

また、ポリマーのみの二光子加工において、加工中および加工後の構造の伸縮に関して実験的・理論的に議論し[14]、収縮を積極的に利用することで加工分解能を向上できることを見出した。最高で 50nm の空間分解能を実現した[16]。今後、この効果を金属/ポリマーコンポジット材料の加工にも応用していきたい。このほか、多色に発光する半導体/ポリマーコンポジット材料の開発や[15]、機械的な機能性を有する構造の作製への応用研究にも取り組んだ[17]。

4. スペクトル解析グループ（ナノフoton株式会社）

ラマンスペクトル解析のソフトウェアの拡張を図り、ラマンスペクトルシフトマッピング機能、ラマンスペクトル幅マッピング機能、スペクトルのデータベース登録機能をソフトウェアに付加した。また、ラマンスペクトルを測定する際にバックグラウンド光となる蛍光の除去機能の高精度化を図り、高 SN でラマンスペクトルマッピングすることを可能にした。

ナノ顕微分光グループが取り組む生細胞の3次元顕微ラマン分光・イメージングの解析技術を確立するために、密度汎関数法を用いて DNA 塩基分子と SPP プローブ（金属ナノ粒子）が化学吸着したときのラマンスペクトルを計算し、吸着サイトに依存したラマンスペクトル変化を解析した。

3. 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
- ・分子振動計算
- ・化学的効果、力学的効果の観察
- ・生細胞内の三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)

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Satoshi Kawata, Atsushi Ono, and Prabhat Verma, "Subwavelength colour imaging with metallic nanolens," Nature Photonics Vol. 2, pp. 438-442 (2008).
2. Yuika Saito, Masashi Motohashi, Norihiko Hayazawa, Satoshi Kawata, "Stress imaging of semiconductor surface by tip-enhanced Raman spectroscopy," J. Microsc., Vol. 229, pp. 217-222 (2008).
3. 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. (in press).
4. Atsushi Taguchi, Shintaro Fujii, Taro Ichimura, Prabhat Verma, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata, "Oxygen-assisted shape control in polyol synthesis of silver nanocrystals," Chem. Phys. Lett., Vol. 462, pp. 92-95 (2008).
5. Almar Palonpon, Taro Ichimura, Prabhat Verma, Yasushi Inouye, Satoshi Kawata, "Direct Evidence of Chemical Contribution to Surface-enhanced Hyper-Raman Scattering," Appl. Phys. Express, Vol. 1, Art. No. 092401 (2008).
6. Almar Palonpon, Taro Ichimura, Prabhat Verma, Yasushi Inouye and Satoshi Kawata, "Halide-ion-assisted Increase of Surface-enhanced Hyper-Raman Scattering: A Clear Observation of the Chemical Effect," J. Raman Spectrosc. Vol. 40, pp. 119-120 (2009).
7. Takayuki Okamoto, Janne Simonen, and Satoshi Kawata, "Plasmonic band gaps of structured metallic thin films evaluated from a surface plasmon laser using the coupled-wave approach," Phys. Rev. B, Vol. 77, 115425 (2008).
8. Jing Feng, Takayuki Okamoto, Ryo Naraoka, and Satoshi Kawata, "Enhancement of surface plasmon-mediated radiative energy transfer through a corrugated metal cathode in organic light-emitting devices," Appl. Phys. Lett., Vol. 93, pp. 051106-051108 (2008).
9. Yao-Yu Cao, Nobuyuki Takeyasu, Jin-Feng Xing, Takuo Tanaka, Xuan-Ming Duan, and Satoshi Kawata, "3D Metallic Nanostructure Fabrication by Multiphoton Laser Direct Writing: Surfactant Inhibition in Photoreduction toward Nanoscale Resolution," Small (in press).
10. 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., Vol. 13, 044027 (2008).
11. Thomas Rodgers, Satoru Shoji, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata, "Selective aggregation of single-walled carbon nanotubes using the large optical field gradient

- of a focussed laser beam,"
Phys. Rev. Lett., Vol. 101, 127402 (2008).
12. 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., Vol. 39, 1643 (2008).
 13. Nicholas I. Smith, Yasuaki Kumamoto, Shigeki Iwanaga, Jun Ando, Katsumasa Fujita, and Satoshi Kawata,
"A femtosecond laser pacemaker for heart muscle cells,"
Opt. Express Vol. 16, pp. 8604-8616 (2008).
 14. Yan Li, Fengjie Qi, Hong Yang, Qihuang Gong, Xianzi Dong and Xuan-Ming Duan,
"Nonuniform shrinkage and stretch of polymerized nanostructures fabricated by two-photon photopolymerization,"
Nanotechnology, Vol. 19, 055303 (2008).
 15. 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., Vol. 20, No. 5, pp. 914-919 (2008).
 16. Xian-Zi Dong, Zhen-Sheng Zhao, and Xuan-Ming Duan,
"Improving spatial resolution and reducing aspect ratio in multiphoton polymerization nanofabrication,"
Appl. Phys. Lett., Vol. 92, 091113 (2008).
 17. Zhong Xiong, Xian-Zi Dong, Wei-Qiang Chen and Xuan-Ming Duan,
"Fast Solvent-Driven Micropump Fabricated by Two-photon Microfabrication,"
Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc., Vol. 93, pp. 447-452 (2008).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：4 件（CREST 研究期間累積件数：10 件）