



先端増強型 近接場分光法の新展開

限界を超え、観えなかったものを観る光学顕微鏡を目指して

早澤 紀彦

独立行政法人理化学研究所 光量子工学研究領域 近接場ナノフォトニクス研究チーム
副チームリーダー・専任研究員

研究の背景

近年、様々なナノ材料・ナノデバイスが開発され、ものづくりの上で微小・微細化は欠かせない要素である。多様化するナノテクノロジーに対応する分析手法として、極低温・高真空といった特殊環境を必要とせず、非接触・非侵襲という利点を兼ねた光学顕微鏡が必要とされている。光学顕微鏡は、全ての人が手にふれたことのある最も歴史が長く馴染み深い顕微鏡である。全ての顕微鏡に共通する基本概念は、人類に備わる機能のみでは観ることのできないものを観るようにするというものであるといえる。子供の頃は光学顕微鏡を用いれば無限に小さいものも拡大し観えるようになると多くの

人が考えていたと思われる。この無限に小さいものというのが、過去には「マイクロの世界」つまりマイクロスケールであったことから顕微鏡は英語でMicroscope（マイクロスコープ）となったものと推測される。しかし、光学について学び出すとすぐに誰もが気づくことであるが、光学顕微鏡の空間分解能には限界があった。光学におけるバリエーションとも言える学術書“Principles of Optics”の他それをもとに記されたあらゆる光学の著書に示されている「回折限界」である。このエルンスト・アッペにより理論的に導かれた式は、近接した2点を空間分解できる限界値として $0.82 \cdot \lambda / n \cdot \sin \theta$ (λ は波長、 n は屈折率、 θ はレンズの集光角)と定義している。分母は最大でもせいぜい1にしかならな

いので、500nmの波長であれば、空間分解能はおよそ400nmとなる。つまりサブマイクロメートル程度が光の波動性から要請される光学顕微鏡の限界であり、まさにマイクロスコープという名は光学顕微鏡の限界を示すネーミングといえる。一方で光学顕微鏡の倍率は、レンズの組み合わせにより上限はなく、原理的にはいくらでも高い倍率を達成することができるはずである。この矛盾するように感じる事実は、近接した2点間を空間分解できていないでレンズの倍率を向上させてもぼけた像が拡大されるだけでその2点を分離することができるわけではないことを意味する。即ち、いかに小さな光源つまり近接した2点間よりも小さな光源を創り出せるかどうか重要となる。

図1 (a) 光の周波数変換が無い場合と(b) 周波数変換を行い分光する手法

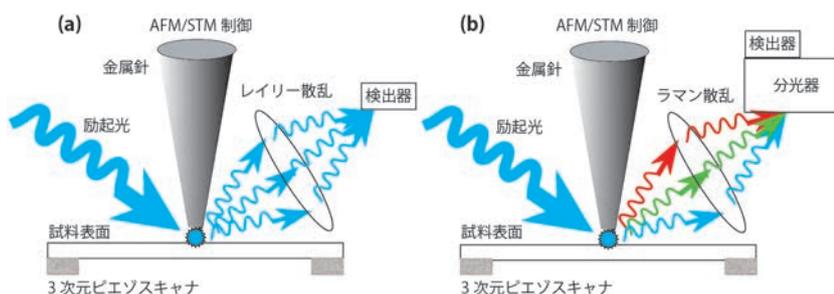
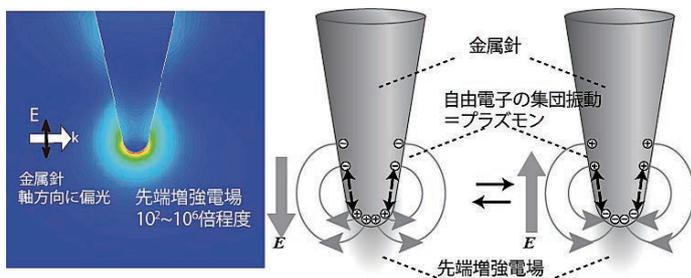


図2 金属針に光を照射した場合の増強電場強度分布と増強効果のメカニズム



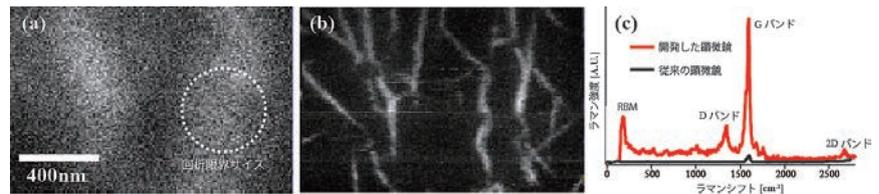
研究の成果

本研究業績における重要なインパクトは、レンズを用いるという従来の光学顕微鏡の常識を取り払い、金属のナノ構造体を用いることにある。特に、光沢のある金属をそれまでの光散乱体として考える(図1(a))のだけでなく、光を増幅するアンテナと捉え光増幅効果を電磁場計算により導き出し、微弱な分光手法に適用できることを実験的に実証したことである(図1(b)) [1]。小さな光源を創り出す手法としてナノサイズの金属構造を用いた近接場光学に焦点をあて、それを用いた分光手法として先端増強型近接場分光法の開発を行った。図2にナノサイズの銀の金属針先端(30nm径)に光照射を行った場合の電場強度分布を示す[2]。光電場特に電場の偏光成分がプローブの軸方向である場合、自由電子の集団的振動

(プラズモン)が誘起される。その際、針の先端においては、電界の集中が起き、増強電場が発生する。即ち、極めて明るい分光用ナノサイズ光源(先端径と同程度の大きさ)となり、局所的に微弱な信号を増幅し検出できる。提案した顕微鏡において空間分解能を高めることは、先端径を小さくすることであり、即ち検出ボリュームはさらに小さくなる一方、電界の集中は先端径が小さいほど効率が良いため、光源は明るくなるという微弱な信号を検出する上で大きな利点を有している。ナノ金属構造体による電場の増強効果は、特にラマン分光において、1980年頃より表面増強ラマン散乱(Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS)として認識されており、今日では、微弱なラマン散乱光を増幅検出する手法として、広く活用されている。一方、本研究の金属針による手法は、その類似性から、先端増強型ラマン散乱(Tip-Enhanced Raman Scattering: TERS)として認識されつつある[3]。即ち、ナノ表面空間分解能を有するSERSがTERSであると言える。

本研究で提案したAFMに倒立光学顕微鏡を組み合わせる構成[4]は、先端増強型近接場分光法の世界標準となり、数社が製品化を目指している。さらに偏光制御による先端増強の高効率化[5]、プローブデザインの最適化[6]およびナノ制御技術の高安定化[7]と、手法の“提案～構築～

図3



カーボンナノチューブの(a)従来の光学顕微鏡による像と(b)開発した光学顕微鏡像。(a)では回折限界によりナノチューブが2本しかないように見えるが(b)では実際に存在する多くのチューブが20nmの空間分解能で観える。さらに空間分解能が高いだけでなく(c)に示すとおり信号強度(ここではラマン散乱光)も増幅されていることに注目。

最適化”まで一貫して行ってきた。開発した手法は、カーボンナノチューブ(図3)[6, 8]、歪みシリコン[9,10]、有機色素分子[2-4]、DNA2重螺旋構造[11]など無機・有機ナノ材料を10~30nm程度の空間分解能で可視化できるナノ分析イメージング装置として物理・化学・生物を分野横断的に活用されつつある。

将来の展望

近接場ラマン分光はTERSとして認知されるに到り、TERSはラマン分光と近接場光学の融合研究であることから、2012年度の近接場国際学会(NFO)、ラマン国際学会(ICORS)他その後の多くの学会でTERSのセッションが開催されるに到る。

今後として、ようやく再現性なども意識される論文が多く報告されるようになり、実験室レベルの測定から、より身近のものになり、

工学分野の研究室から物理・化学・生物の研究室により普及し、10nmスケールにおける新たな知見が見いだされると期待される。中でも、すでにSTM動作・バイアス印加・高真空駆動に関して、いくつか先鋭的な報告が既にされていることから、物理・化学の分野への貢献はより活発になると思われ、アプリケーションが多い。生物分野は、高速測定・蛍光・液中・3次元など、近接場計測には課題の残る要望も多く、装置開発がまだ数年間は主流かと思われる。一方、サイエンスとしては、高空間分解能の極限即ち1nm以下の追求[12]およびこれまで行われていない時空間制御、即ち空間分解能だけでなく時間分解能の追求[13]が期待される。

本研究は、大阪大学および理化学研究所において実施したものであり、また国内外の多くの研究者との共同研究の成果である。改めて関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

References(参考文献)

- [1] 早澤紀彦, 「先端増強近接場分光法」表面科学 34, 580(2013).
- [2] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Metallized tip amplification of near-field Raman scattering" Opt. Commun. 183, 333 (2000).
- [3] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Near-field Raman Scattering Enhanced By a Metallized Tip" Chem. Phys. Lett. 335, 369 (2001).
- [4] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Near-field Raman Imaging of Organic Molecules by an Apertureless Metallic Probe Scanning Optical Microscope" J. Chem. Phys. 117, 1296(2002).
- [5] N. Hayazawa, Y. Saito, and S. Kawata, "Detection and characterization of longitudinal field for tip-enhanced Raman spectroscopy" Appl. Phys. Lett. 85, 6239(2004).
- [6] N. Hayazawa, T. Yano, and S. Kawata, "Highly reproducible tip-enhanced Raman scattering using an oxidized and metallized silicon cantilever tip as a tool for everyone" J. Raman Spectrosc. 43, 1177(2012).
- [7] N. Hayazawa, K. Furusawa, and S. Kawata, "Nanometric locking of the tight focus for optical microscopy and tip-enhanced microscopy" Nanotechnology 23, 465203(2012).
- [8] N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, and S. Kawata, "Detection of an individual single-wall carbon nanotube by tip-enhanced near-field Raman spectroscopy" Chem. Phys. Lett. 376, 174(2003).
- [9] N. Hayazawa, et al., "Visualization of localized strain of a crystalline thin layer at the nanoscale by tip-enhanced Raman spectroscopy and microscope" J. Raman Spectrosc. 38, 684(2007).
- [10] A. Tarun, N. Hayazawa, H. Ishitobi, S. Kawata, M. Reiche, and O. Moutanabbir, "Mapping the "Forbidden" Transverse-Optical Phonon in Single Strained Silicon(100) Nanowire" Nano Lett. 11, 4780(2011).
- [11] T. Ichimura, N. Hayazawa, M. Hashimoto, Y. Inouye, and S. Kawata, "Tip-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering for vibrational nano-imaging" Phys. Rev. Lett. 92, 220801(2004).
- [12] C. Chen, N. Hayazawa, and S. Kawata, "1.7 nm-Resolution Chemical Analysis of Carbon Nanotubes by Tip Enhanced Raman Imaging in the Ambient" Nature Communications, accepted.
- [13] K. Furusawa, N. Hayazawa, T. Okamoto, T. Tanaka, and S. Kawata, "Generation of broadband longitudinal fields for applications to ultrafast tip-enhanced near-field microscopy" Opt. Exp. 19, 25328(2011).