

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02562

研究課題名(和文) ナノ分解高速分光計測技術基盤の確立とリアルタイム分光分析

研究課題名(英文) Development of high-speed nano-metric spectroscopy and its application for real-time analysis

研究代表者

立崎 武弘 (Tachizaki, Takehiro)

東海大学・情報理工学部・講師

研究者番号：20632590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートル空間分解能を持ち、非破壊的手段によってリアルタイムで分光分析が可能な技術基盤の研究および装置開発を行った。この開発において、プラズモン共鳴を利用した高効率・高安定・広帯域・長寿命のナノ光プローブを創出し、金単結晶表面に配列させた単分子膜を用いたデモンストレーションを行った。ナノ光プローブによる探針増強ラマン分光で毎秒のスペクトル計測が一時間以上にわたって安定的に可能であることを実証した。また、単結晶ダイヤモンド基板における探針増強ラマン分光分析も行い、創出したナノ光プローブの電場増強度がこれまで報告のあるナノ光プローブと同等以上であり、実用に足ることを確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非破壊的手段でナノメートル空間分解能を実現し、高効率・広帯域・高安定・長寿命をも達成する計測・分析技術を確立できた。本技術は、経時変化する物質・現象の変化を追跡して計測することができ、物質や現象の理解を深めることに貢献する。また、高速で高安定であるため二次元的な分光分析も可能であるなど、化学的分析への貢献も意義深い。特に、創出したナノ光プローブは、単一構造で可視光から赤外域までの広帯域で分光分析が可能である。これは有機物の分析にも大きな力を発揮するため、本研究開発の成果は非常に意義深い。

研究成果の概要(英文)：Non-destructive real-time spectroscopic analysis with nanometer spatial resolution was researched and developed. In this development, a plasmon mediated nano-optical probe with highly efficient, highly stable, wide-spectral range, and long lifetime was developed and applied to a demonstration using a self-assembled monolayer molecular film on the crystalline gold surface. This demonstrated showed that the tip-enhanced Raman spectroscopy using newly developed nano-optical probe can stably capture characteristic spectra every second for more than one hour. We also performed tip-enhanced Raman spectroscopy on a single-crystal diamond substrate, and confirmed that the electric field enhancement of our nano-optical probe showed equal to or greater than that of previously reported nano-optical probes, and that it is suitable for practical use.

研究分野：光計測

キーワード：プローブ顕微鏡 ラマン分光 ナノテクノロジー 薄膜・表界面 光計測

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質のエネルギー状態を精密に測定し、物質の電子状態や原子分子の結合・振動状態を把握・理解することは物質科学の基本である。そして、定量的精密計測に立脚する物性情報は工学的に応用・活用され、現在までに多様なデバイスや機能性材料の創出に大きく寄与してきた。このように、理工学の発展には物質のエネルギー状態を正確に測定して理解することが出発点となる。日本発の計測技術であるビデオレート AFM は、単一タンパクの運動をリアルタイムで可視化し、多くの生命科学の未解決問題をクリアにしてきた。その後の技術発展により、生命科学のみならず広く物質科学全般で新しいサイエンスを生み出した。この計測技術が先導したサイエンスに対し、申請者はリアルタイムでナノメートル分解能の分光計測が実現できたなら、物質科学は何処まで深化できるかという問いを抱き、計測技術の研究開発を続けている。

2. 研究の目的

極限的な分光計測技術によってナノメートル・単分子レベルで繰り広げられるダイナミカルな現象を可視化し、その物理・化学の理解を深めることが研究の目的である。本研究では、この目的を達するために必要なツールを開発する。

3. 研究の方法

新たな計測プラットフォームを構築する技術開発では、物理シミュレーションを活用した光学設計・機械設計を徹底活用した。特に技術の要であるシリコン薄膜導波路型ナノ光プローブは、有限要素法と時間領域差分法を活用して詳細の仕様も検討し、試作を行った。また、実験に頼ることなく広範囲の物理的条件下における光プローブの特性を明らかとするためにも、シミュレーションを活用した。解析で主導し試作や実験を最小限に留めて研究を進めることで、限られた時間とリソースでも期間内に十分な成果を挙げ、技術の有用性をアピールできるように推進した。デモンストレーションにおいては素性の良く知られた物質・サンプルを利用することで、定量的・定性的に技術を評価できるように進めた。

4. 研究成果

初年度は研究環境の整備として超短パルスレーザーを導入して広帯域光源を立ち上げた。また、自作の走査プローブ顕微鏡と曲率半径 ~ 10 nm のプローブ(探針)先端からの散乱光を高効率で集光する光学系も構築し、高速ナノスケール分光計測技術の技術開発基盤を固めた。更に、類似研究で利用されている薄膜試料を用いて既知の測定結果と比較可能なスペクトルを得て、開発した技術・構築した設備を評価した。

[1]シリコンマイクロカンチレバーをベースに、導波路型シリコン薄膜ナノ光プローブを創出した。このナノ光プローブは、シリコン表面へ形成する金属薄膜の種類と厚さを適切に選択することで、可視光 400 nm から中赤外光(波長数マイクロメートル)までの広帯域で、 ~ 10 ナノメートルスケールの増強された局所電場を発生できることを有限要素法・時間領域差分法による数値シミュレーションで明らかとした。また、近接場励起条件に対してロバストであり、計測の安定性を向上できる構造であることもシミュレーションで明らかとした。

[2]独自のナノ光プローブを利活用するために、近接場光スポット励起光学系や高効率散乱光計測系、ビームの高精度高安定制御技術を組み合わせた計測システムを構築した。本技術開発で確立したビーム制御技術は、固定された集光光学系を持ちながらビームスポット位置とビーム入射角を独立して任意に制御可能な方法である。ビーム制御にピエゾ駆動系を採用したことで、入射角 0.029 度、スポット位置 0.1 マイクロメートルの高精度で制御可能である。固定された集光光学系を採用したことで安定した高精度ビーム制御が可能であり、多様な光学系に展開可能な技術を開発できた。本計測システムにより、創出した薄膜導波路プローブは表面微細構造において光励起された表面プラズモンの干渉パターンを計測できる感度と分解能を有する高分解光計測が可能であることを実験実証した。

[3]導波路型薄膜ナノ光プローブを活用し、チップ増強ラマン散乱計測のデモンストレーションを行った。結果、単層有機薄膜の特徴的なスペクトルを、過去の例と同等以上の強度と速度で測定できることが分かった。しかも、毎秒の計測速度で 1 時間以上の計測安定性も実験実証できた。速度と安定性を生かし、ナノスケールラマン散乱の二次元マッピングが可能であることも示すことができた。

[4] 導波路型シリコン薄膜ナノ光プローブを用いて誘電体基板における探針増強ラマン分光のデモンストレーションを行った。結果、単結晶ダイヤモンド基板においても増強電場による局所分光が可能であることを実験実証できた。更に、波動光学・幾何光学に基づく解析によって、電場増強度が過去の報告と同等以上であることも分かった。

以上の様に、本研究において創出したナノ光プローブおよび計測光学系は高効率光利用・広帯域性・高安定性・長寿命性を達成した。これらの性能は工業応用にも耐えられる技術を確立できたことを意味しており、非常に意義深い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 6件）

| | |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名 Takehiro Tachizaki, Kan Hayashi, Yoshihiko Kanemitsu, and Hideki Hirori | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 On the progress of ultrafast time-resolved THz scanning tunneling microscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 APL Materials | 6. 最初と最後の頁 060903 1-7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0052051 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kaifeng Zhang, Yifan Bao, Maofeng Cao, Shin-ichi Taniguchi, Masahiro Watanabe, Takuya Kambayashi, Toshihiro Okamoto, Masanobu Haraguchi, Xiang Wang, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, Bin Ren, and Takehiro Tachizaki | 4. 巻 93 |
| 2. 論文標題 Low-Background Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Enabled by a Plasmon Thin-Film Waveguide Probe | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Analytical Chemistry | 6. 最初と最後の頁 7706 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.1c00806 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Takehiro Tachizaki, Reiko Sakaguchi, Shiho Terada, Ken-Ichiro Kamei, and Hideki Hirori | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 Terahertz pulse-altered gene networks in human induced pluripotent stem cells | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Optics Letters | 6. 最初と最後の頁 6078-6081 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.402815 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shoji Yoshida, Hideki Hirori, Takehiro Tachizaki, Katsumasa Yoshioka, Yusuke Arashida, Zi-Han Wang, Yasuyuki Sanari, Osamu Takeuchi, Yoshihiko Kanemitsu, and Hidemi Shigekawa | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Subcycle transient scanning tunneling spectroscopy with visualization of enhanced terahertz near field | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Photonics | 6. 最初と最後の頁 1356-1364 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.9b00266 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|--------------------------|
| 1. 著者名 Takehiro Tachizaki, Keifeng Zhang, Shin-ichi Taniguchi, and Takuya Kambayashi | 4. 巻 90 |
| 2. 論文標題 Dual-color near-field imaging by means of thin-film plasmonic waveguide with precise beam control of multiple wavelengths | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments | 6. 最初と最後の頁 103701-1-8 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5099505 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Tachizaki Takehiro | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 3.8-octave broadband nearfield generation with high stability and high tolerance using a gradually varying thickness thin-film waveguide | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 AIP Advances | 6. 最初と最後の頁 055101 ~ 055101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0087917 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takehiro Tachizaki, Reiko Sakaguchi, Shiho Terada, Ken-ichiro Kamei, and Hideki Hirori |
| 2. 発表標題 Response of human induced pluripotent stem cells to terahertz radiation |
| 3. 学会等名 CLEO2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Arisa Kudoh and Takehiro Tachizaki |
| 2. 発表標題 Numerical Study on the Near-field Hotspot Generation of the Thin Film Waveguide |
| 3. 学会等名 PIERS2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kaifeng Zhang, Yifan Bao, Maofeng Cao, Xiang Wang, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, Bin Ren, and Takehiro Tachizaki |
| 2. 発表標題 High performance Background-Free Tip-enhanced Raman Spectroscopy with High Efficiency Thin-Film Waveguide |
| 3. 学会等名 The 16th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Zhang, T. Tachizaki, S. Taniguchi, T. Kambayashi, K. Kobayashi, H. Yamada, and T. Saeki |
| 2. 発表標題 Tip-enhanced Raman spectroscopy using plasmon-resonance thin-film waveguide to analyse monolayer level organic thin film |
| 3. 学会等名 Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kaifeng Zhang, Takehiro Tachizaki, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada and Takuya Kambayashi |
| 2. 発表標題 A Powerful probe with Plasmon-Resonance Thin-Film Waveguide for Background-Free Tip-Enhanced Raman |
| 3. 学会等名 TERS-7 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 五十嵐一步, 吉田昭二, 嵐田雄介, 廣理英基, 立崎武弘, 吉岡克将, 佐成晏之, 武内修, 金光義彦, 重川秀実 |
| 2. 発表標題 時間分解THz-STMを用いた光励起キャリアダイナミクスの計測 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takehiro Tachizaki |
| 2. 発表標題 Enhanced spectroscopy of a plasmon-mediated thin-film waveguide |
| 3. 学会等名 SPIE Optics+Photonics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 産業財産権の名称 遺伝子発現制御装置および遺伝子発現制御方法 | 発明者 立崎武弘、廣理英基、亀井謙一郎、坂口怜子 | 権利者 学校法人東海大学 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-143603 | 出願年 2020年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |