

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651121

研究課題名（和文）電子放出増強による表面プラズモンのナノ分解能・その場観察

研究課題名（英文）Nanometer-resolved in situ observation of surface plasmons based on enhanced electron emission

研究代表者

宮崎 英樹 (MIYAZAKI HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：10262114

研究成果の概要(和文):表面プラズモンが持つと期待される2次電子放出増強効果を利用して、光照射により金属表面に励起された表面プラズモンの強度分布を、電子ビーム走査により、ナノメートル分解能で観察する新原理顕微鏡の開発に挑んだ。走査電子顕微鏡（SEM）試料室内部に、外部から導入したレーザー光によりプリズム上に成膜した金属薄膜表面上に表面プラズモンを励起できる光学系を構築した。レーザー光のON/OFFに対応してSEM画像の輝度に変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文): We have tackled the development of a novel microscopy to visualize surface plasmon intensity on a metal surface with nanometric resolution on the basis of the secondary electron emission enhancement effect. An optical system, in which surface plasmon is excited on a metal thin film deposited on a prism by laser light supplied from outside, was constructed in the specimen chamber of a scanning electron microscope (SEM). Intensity change in the SEM image corresponding to the laser power was observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測、電子顕微鏡、光物性、表面・界面物性、可視化

1. 研究開始当初の背景

高感度バイオセンサや超高密度光回路、高性能光学素子を産み出す新分野として、表面プラズモンを利用するプラズモニクスが基礎研究、応用の両面から注目を集めている。表面プラズモンとは、Ag、Auなど光吸収の小さい金属の表面近傍の自由電子が集団振動する電荷密度波である。多数の電子が電磁場を介して協調運動するため、金属ナノ構造を適切に設計・製造すれば、入射光電場の何桁もの増強や、入射光より桁違いに短い波長の電磁波の伝搬が可能となる。種々のデバイスが開発されるにつれて、期待通りの特性を持ったデバイスを実現するために、現実のデ

バイス表面における表面プラズモンのありのままの励起状態をナノ分解能で直視し、理論計算結果と詳細に比較することが不可欠になってきた。これまで、表面プラズモンの実空間観察方法には、近接場光学顕微鏡（NSOM）、光電子顕微鏡（PEEM）、走査透過電子顕微鏡（STEM）または走査電子顕微鏡（SEM）を用いたカソードルミネッセンス（CL）法があった。しかし、それぞれに、破壊測定性、波長任意性、光励起されたプラズモン観測の可否の点で問題があり、決定的な手法は存在しなかった。

2. 研究の目的

光励起された表面プラズモンは SEM で直

視できるのではないかと本研究ではこの着想の検証に挑んだ。SEM は、電子ビーム入射により放出される2次電子を捕集して、1~2 nm の分解能で表面構造を画像化する装置である。2次電子は電子間相互作用により表面から仕事関数を超えて押し出されたエネルギーの低い電子(数 eV)である。表面プラズモン(これも数 eV)により金属中の大量の電子が余分の運動エネルギーを持って集団振動している状態では、電子ビームにより表面から押し出される2次電子量が通常とは変化(おそらくは増大)すると考えるのは自然である。このような現象の直接的な報告は皆無であるが、2次電子と表面プラズモンの相関は古くから報告されている。表面プラズモンによる2次電子放出増強効果が確認できれば、簡単な光導入ユニットを増設するだけで、広く普及した SEM が表面プラズモンを数 nm の分解能でその場観察する新原理顕微鏡に変身することになる。本研究では、未だ報告のないそのような効果が存在するかどうかの原理検証を目的とした。

3. 研究の方法

SEM 試料室内部に、レーザ光照射により試料表面に表面プラズモンを励起できる光学系を構築し、レーザ光 ON/OFF 時の SEM 画像の輝度(2次電子量)変化を調べた。具体的には、ガラスプリズム上に形成した厚さ 50 nm の平滑な(ナノ構造の存在しない)Au 薄膜表面にプリズム側から正確な角度・偏光でレーザ光を入射し、表面プラズモンを励起・伝搬させる。Au 表面の通常の SEM 画像を取得しておき、レーザ光入射時の輝度変化を画像差分により2次電子放出増強の有無を調べた。

申請時には、研究開始直前の平成 23 年 3 月に導入された2次電子エネルギー分光機能を持ち、高輝度な新しい SEM を本研究に用いる予定であった。しかし、試料室内部構造の把握やフランジ部の改造に時間を要し、2年間の研究期間中には新しい SEM を用いて本実験を行う段階まで達しなかった。その代わりに、技術的な蓄積のあった、2次電子エネルギー分光機能のない古い SEM 中にシステムを構築した。また、申請時には材料として Ag を用いる予定であったが、化学的な安定性を考慮して Au に変更した。

作製したシステムを図 1 に示す。図 1(a) は光学系本体である。直角プリズムの斜面上に厚さ 50 nm の Au をスパッタした。これに法線方向から 42.5 度の角度で 830 nm のレーザ光を p 偏光で入射させると、入射光をほぼ完全に表面プラズモンに変換できることが計算により求められている。レーザ光は SEM 外部から光ファイバで試料室に導入する。プ

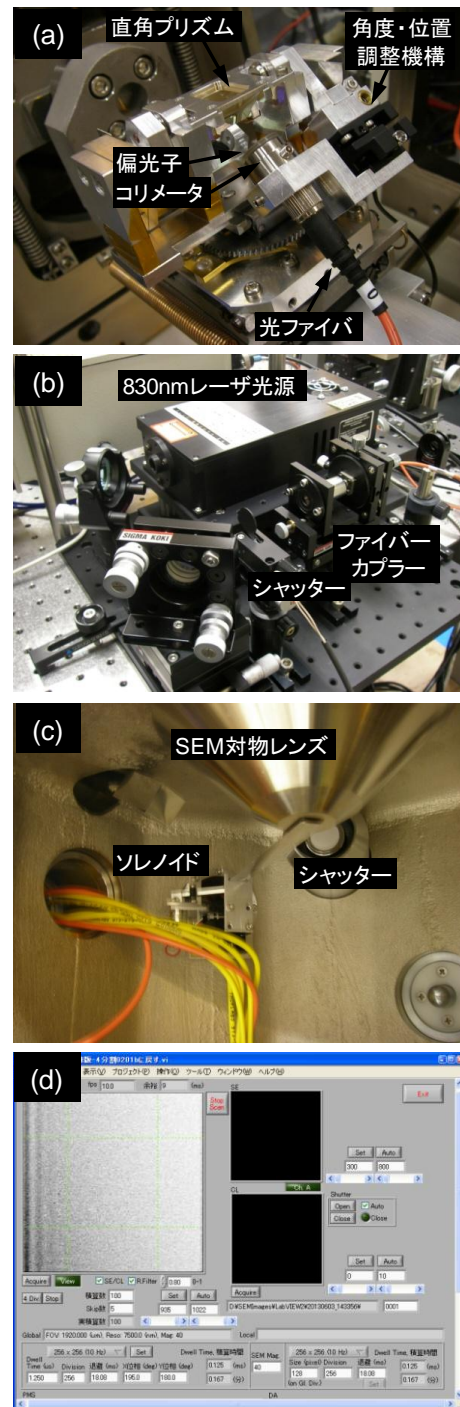


図 1 構築した表面プラズモンによる2次電子放出増強効果測定システム

リズムには2方向からファイバの光をコリメートした平行光を入射できる(図 1(a)ではプリズムに隠れてもう一組のファイバ、コリメータは見えない)。コリメータ先端には偏光子が取り付けられ、コリメータ全体を回転することでレーザ光を正確に p 偏光に調整できる。また、入射角を正確に調整できる微調整機構が組み込まれている。2方向から入射できるようにしたのは、最終的に得られた輝

度変化が熱の影響ではなく、実際に表面プラズモンに起因することを証明する際に、両方向から入射して定在波を励起し、830 nm のレーザー光に対応する波長 813 nm の表面プラズモンの定在波（すなわち周期 407 nm の縞）ができていることを観察するためである。両レーザー光をプリズム上で正確に位置合わせできるように、片方のコリメータには2軸並進ステージが組み込んである。

図 1(b) は外部光学系である。波長 830 nm、出力 75 mW の半導体レーザーの出力を光ファイバに結合している。光路中の機械式シャッターにより、プリズムに照射するレーザー光を ON/OFF できる。波長 830 nm を選んだのは、SEM の 2 次電子検出器の不感波長であるためである。当初、波長 633 nm のレーザー光を用いたが、SEM の 2 次電子検出器はシンチレタに光電子増倍管を組み合わせたものであり、SEM 試料室内で散乱した 633 nm の光が 2 次電子検出器に検知され、レーザーの ON/OFF により、SEM の輝度全体が増減する問題が生じた。波長を 830 nm に変更することでそのような問題を解決できた。

図 1(c) は SEM 対物レンズ直下に設けた電子ビームのための機械式シャッターである。本 SEM にはビームブランキング機構が付いていない。金属表面に電子ビームが照射されると、真空環境内のごくわずかの汚染物質により、有機物が析出する。表面プラズモンは表面の付着物の屈折率に敏感で、表面に物質が付着すると励起角度も変わってしまう。そこで、本研究では必要な時以外には電子ビームがプリズム表面に照射されないよう、機械式シャッターを自作して取り付けた。

図 1(d) は LabVIEW を用いて作製した制御プログラムである。本システムから、SEM の倍率制御、走査信号の生成、シャッター制御、2 次電子信号の取り込みを行っている。主な特徴として、電子ビーム照射時間を極小化するため、最小 1/50 秒で画像が取得できる高速走査を可能とした。また、2 次電子エネルギー分光機能がない問題を埋め合わせるため、2 次電子信号を 32 bit データとして積算し、ごくわずかな輝度変化が検出できるようにした。

4. 研究成果

まず、表面プラズモンの 2 次電子への影響を極大化するための加速電圧を検討した。波長 830 nm (1.49 eV) の Au の表皮深さは約 25 nm である。表面プラズモンにより激しい電子の動きが生じているのはこの浅い層内のみである。この領域よりも深くまで打ち込まれた電子は表面プラズモンとは相互作用しない。電子の到達距離は Kanaya の式[1]により記述される。図 2(a) は Au に対して計算した加速電圧と到達距離である。約 2.5 kV

にて到達距離が 25 nm となることがわかる。図 2(b) は 2.5 kV での Au 内での電子散乱を Monte Carlo 法[2]によりシミュレーションした結果である。確かに約 25 nm まで到達していることがわかる。

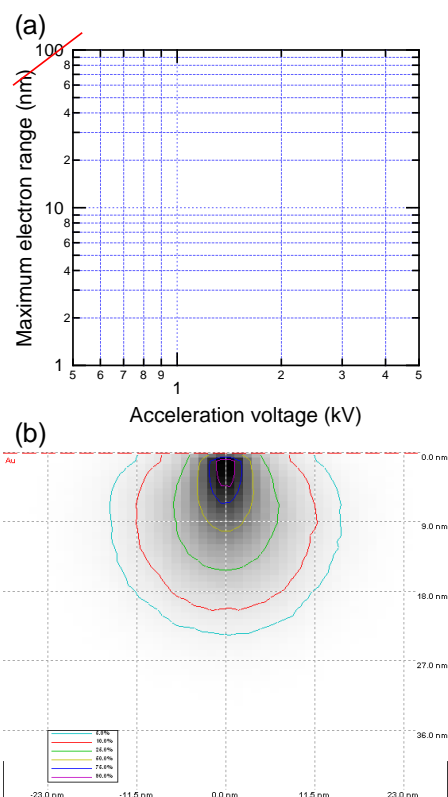


図 2 電子ビームの到達距離、散乱領域

また、表面プラズモンが Au の自由電子にどのような影響を与えるかを見積もった。今回、ファイバ、偏光子等を経て表面プラズモンに変換された光は 10 mW と見積もられる。これは $4.2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ のプラズモン流量に相当する。表面プラズモンの励起領域は今回のコリメータでは直径 0.9 mm、厚さは表皮深さ 25 nm である。また、Au/真空界面の表面プラズモンの寿命は、この波長での伝搬距離 37.0 μm 、プラズモンの波長 813 nm の比から 126 fs と見積もられる。これらから、表面プラズモン励起領域での表面プラズモン密度は $3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と算出される。一方、Au 中の自由電子密度は $5.9 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。従って、その内の 10^{-11} の割合の電子だけが 1.49 eV 励起された状態であると見なせる。これだけの変化が 2 次電子放出の違いとして検出できるかが問題である。

室温でのフェルミエネルギーから 1.49 eV 高い状態のフェルミディラック分布関数の値は 6.2×10^{-26} ($\ll 10^{-11}$) であるので、830 nm の光が 10 mW 入射して表面プラズモンが励起されている状態の金属中の電子分布は、通常

の電子分布と比べると大きく異なり、2次電子放出量の違いとして反映される可能性がある」と期待される。

図 3(a), (b)には、それぞれレーザー光 ON, OFF の時の加速電圧 2.5 kV でのプリズム中央部の2次電子画像を示す。SN 比向上のため、4000 画面を積算している。画面左端のフリッジは低倍率で高速走査時に電子ビームが走査信号に追従できていないことによるもので、構築したシステムのまだ不完全な部分である。レーザー光は紙面右下から照射され、この画面中央付近に 0.9 mm の表面プラズモンスポットが生じているはずである。両者を見比べても違いは認識できない。しかし、両者の差画像を計算してみると図 3(c)のように明るい円形領域が確認できる。こうして、目的とした表面プラズモンに起因する2次電子放出増強を観測できた。2次電子放出量の変化は本来の Au 表面からの2次電子量に対して 1.7%であった。自由電子の内の 10^{11} を表面プラズモンで励起することでこれだけの2次電子量変化があったというのは重要な知見である。熱伝導性の高い Au を用いているので、これが温度変化による2次電子放出量の変化を見ているとすると、より広い領域で輝度増大が起こると考えられる。しかし、実際に観測された輝度変化領域はむしろ 0.9 mm よりも小さい。従って、これは表面プラズモンに起因するものだと推定できるが、最終的には対向入射により 407 nm 周期の干渉縞を観察するまでは断言できない。研究期間中にその確認までは到達できなかったが、その一歩手前までは計画を達成できた。

本研究では、システムを構築し、以上の原理検証をするために与えられた2年間を費やしてしまい、外部発表にまで至らなかった。研究は今後も自己資金や新たな助成金を得て継続し、当初計画通り、2光束干渉による輝度変化の起源の特定を行い、特許出願、論文投稿を行う予定である。このように、将来につながる知見を得られたことを持って、挑戦的萌芽研究としての目的は果たせたものと考えている。加速電圧依存性の解明や、本来計画していた新しいSEMでの2次電子エネルギー分光も重要な課題である。なお、本研究中に、電子顕微鏡と光学系を融合したシステムが種々の新型顕微鏡の共通のプラットフォームとして有望であることに思い至り、計画にはなかった方式の超解像光学顕微鏡の基礎実験を行った。これについては、既に相当程度の結果を得ており、現在その論文の取りまとめ中である。この点でも、挑戦的萌芽研究としての目的を果たせたものと評価している。

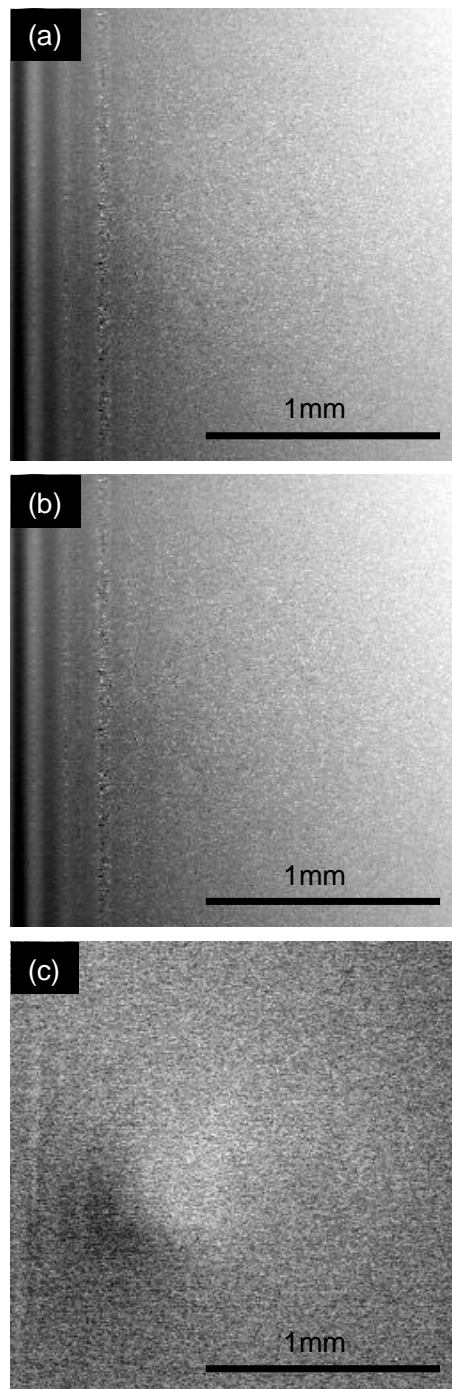


図 3 表面プラズモンの励起・非励起による Au 表面の2次電子像の変化

参考文献

- [1] K. Kanaya and S. Okayama, J. Phys. D: Appl. Phys. 5, 43 (1972).
- [2] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, Scanning 29, 92 (2007).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕 (計0件)

〔学会発表〕 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 英樹 (MIYAZAKI HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フ
ォトニクス材料ユニット・グループリーダ
ー

研究者番号：10262114

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし