

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23686036

研究課題名(和文) ナノスケール熱制御を目指した近接場蛍光熱顕微鏡の開発とナノ構造制御への新しい展開

研究課題名(英文) Development of near-field fluorescence thermal sensing technique for nano-scale patterning

研究代表者

田口 良広 (TAGUCHI, Yoshihiro)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：30433741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高感度な近接場光学熱顕微技術と近接場フォトサーマル効果を用いたナノスケールパターニング技術の開発を目的とした。さらに各要素技術を融合し、ナノ熱制御に基づく構造制御が可能な新しい近接場光学熱顕微鏡の開発を目指している。新しく開発した高精度近接場ファイバーとナノ構造制御用テンプレート基板を用いることにより、高い分解能で近接場光学熱脱離が可能であることを解析的かつ実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the high-sensitive near-field optics thermal sensing technique has been developed for the nano-scale patterning of the self-assembled monolayers using the near-field photothermal effect. The validity of the proposed method by using the high-efficient near-field optical fiber probe and the ultra-flat membrane has been analytically and experimentally confirmed for the first time.

研究分野：工学

キーワード：近接場光 自己組織化単分子膜 熱的脱離 パターニング

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノクラスターの選択的結晶成長技術によるナノ機能性材料(例えば自己組織化単分子膜上にソフトランディングさせた有機金属錯体など)の開発が飛躍的に進んでおり、ナノ集積化と位置選択性の向上による超高効率ナノ触媒あるいは超高感度バイオセンサーへの応用が期待されている。ナノデバイスの機能発現には、物性をナノレベルで解明することが必要不可欠であり、特に *in situ* あるいは *as depo* でのリアルタイムモニタリングによるプロセス制御は、機能発現のメカニズム解明のみならず、結晶成長品質の向上や歩留まりの向上等へと繋がると期待され、ナノレベルでのその場計測技術が求められている。しかしながら、ナノ機能性材料の物性・構造・界面状態をナノレベルかつ *in situ* で計測可能な測定技術は国内外を見ても例が無く、成膜後のバルク的な分析に留まっているのが現状である。一方、ナノデバイスの構造制御技術(すなわちパターンニング技術)について注目してみると、フォトリソグラフィ技術やナノインプリンティング技術などのナノパターンニング技術が開発されているが、いずれの手法も基板表面の汚染や膜質の低下、パターン性能の低下などの問題点があるためナノデバイス実用化には至っていない。特に、分子コンピューティングや超高効率ナノ触媒の実現には、清浄度が極めて高い状態でのナノパターンニングが必要不可欠であるため、従来のパターンニング技術は適用することができない。そこで、光学的に非接触でその場分析を行うと同時にナノスケールパターンニングが可能な新しい分析・構造制御技術が求められている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、光の回折限界を超える高い空間分解能を有した近接場光学熱顕微鏡について研究を行ってきており、ナノスケール空間分解能で材料の局所的な温度変化を測定することに成功している。一方、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム)の研究に従事し、微細加工技術による革新的なマイクロ熱物性センサーの開発を行ってきた。このように、研究代表者は光学的なナノ・マイクロスケール熱物性・温度計測技術について研究を行うと同時に、MEMS 技術と光学的センシング技術の融合による新しいセンシングデバイスの開発を実現しており、本研究課題である光学的その場測定技術に立脚したナノ材料の熱制御技術と構造制御技術の融合という着想に至った。

本研究では、ナノ機能性材料の温度応答特性をリアルタイムにモニタリングしながら、ナノ機能性材料である自己組織化単分子膜を熱的に励起し、吸着分子の熱的脱離(脱離温度 ~ 500K)を利用したナノ構造制御技術を新たに開発することを目的とする。本研究により、初めてナノスケールにおける熱制御と構造制御を融合することが可能となり、熱工学的観点に立脚した新しい材料創成手法を世界に先駆けて示すことができ、その研究は急務であると言える。

3. 研究の方法

本研究では、自己組織化単分子膜の局所的な温度分布をリアルタイムにモニタリングしながら、近接場光による局所加熱を用いたナノスケールパターンニング手法の確立を目的としており、高精度近接場蛍光熱顕微鏡技術と近接場光学熱脱離によるナノ構造制御技術の2つの要素技術を融合することを目指している。具体的には以下の項目について研究・開発を行い、ナノ熱制御による構造制御という全く新しい概念に基づく熱工学基盤の創出に資する知見を得る。

- (1) 超高感度近接場光学熱顕微鏡の開発: 自己組織化単分子膜の高精度リアルタイムモニタリングを実現するために、感度を飛躍的に向上させる必要がある。
- (2) 近接場フォトサーマル効果を用いたナノスケールパターンニング技術の開発: 局所的に自己組織化単分子膜の熱脱離を誘起することが可能な近接場プローブの開発と、高効率励起を実現する新しいデバイスの開発が不可欠である。

4. 研究成果

(1) リアルタイムモニタリングを目指した高精度近接場蛍光熱顕微鏡の開発

自己組織化単分子膜に特化した高精度近接場蛍光熱顕微鏡の開発を行った。本手法は、自己組織化単分子膜の蛍光寿命温度依存性を近接場光によって検出することで、光の回折限界を超えた高い空間分解能で温度分布をセンシングすることができる。空孔クラッド型フォトニッククリスタルファイバーを近接場光学プローブに融合することで、開口数ミスマッチングによる結合損失を抑制しながらファイバーの自家蛍光に起因した光学ノイズがほとんど無い高精度近接場ファイバーを開発することに成功した(図1)。従来のファイバーと比較して2桁以上の感度向上を達成し、測定時間短縮に伴う感度低下を克服した。さらに、開発した高精度近接場蛍光熱顕微鏡を用いて量子ドットの蛍光寿命・温度依存性をナノメートル空間分解能で測定することに初めて成功した(図2)。

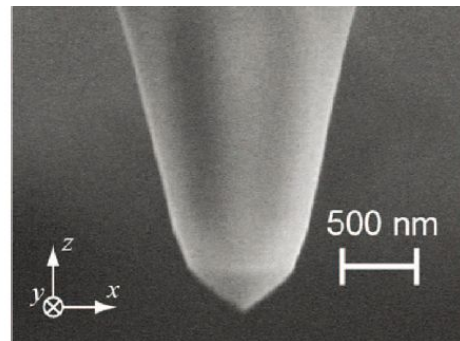


図1 作製した高精度近接場ファイバーの先端部分の走査型電子顕微鏡像

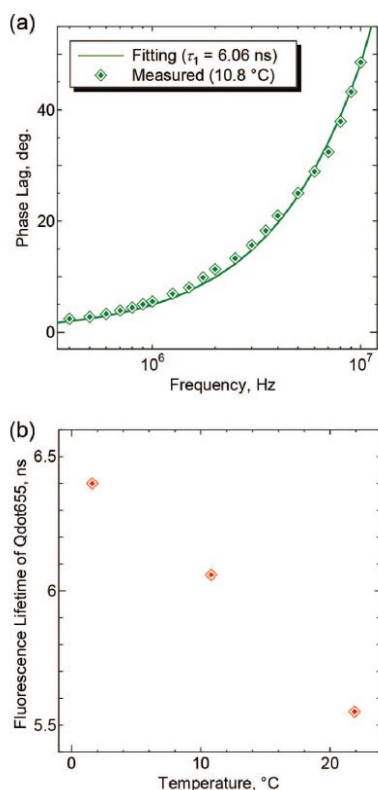


図 2 開発した高精度近接場ファイバーを用いた近接場蛍光寿命測定結果。(a)量子ドットの周波数-位相差曲線。(b)近接場蛍光寿命-温度依存性。

(2) 近接場光学熱脱離によるナノパターニング技術の開発

近接場光学熱脱離の原理妥当性の検証のため、まず近接場フォトサーマル効果による温度上昇を時間領域有限差分法(FDTD法)により解析した。その結果、適切な加熱パラメータを設定することにより、ナノスケールでパターニング可能であることを明らかにした。次に波長 470 nm の半導体レーザーを集光し、自己組織化単分子膜(1-オクタデカンチオール)を加熱することでフォトサーマル効果を誘起し、自己組織化単分子膜のパターニングを行った。その結果、シミュレーションにより得られた加熱パラメータの妥当性を実験的に明らかにした。

(3) ナノパターニング用高感度近接場プローブの開発

近接場蛍光寿命の高精度測定と近接場光による高効率な試料加熱を両立するためには、蛍光寿命に適した波長領域と加熱に適した波長領域の2種類のレーザー光に対してノイズや過度な吸収が無いナノ熱制御-構造制御用ハイブリッド近接場プローブの開発が必要不可欠である。そこで高効率な近接場電場増強が可能なプローブ先端材質を明らかにした(図3)。また、高真空蒸着装置による新しい近接場プローブの作製プロトコルの構築に成功した。提案したプローブにより、高効率に近接場光を励起することが可能となった。

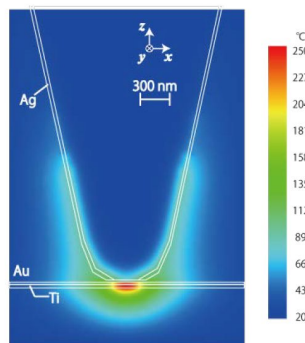


図3 高効率近接場励起における局所加熱解析結果

(4) ナノ構造制御用テンプレート基板の開発

高効率に熱脱離を誘起するために、熱アシスト法を新たに提案した。また、高効率励起を実現する新しいデバイスの作製に成功した(図4)。本デバイスに用いられるシリコン窒化膜の内部応力は成膜時に緩和するよう制御されており、非常に高い平坦性を有する自立膜を形成することができる。本デバイスと熱アシスト法により、ナノスケール近接場熱脱離が可能であることを明らかにした。

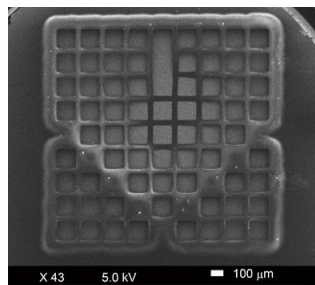


図4 ナノ構造制御用テンプレート基板

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8件)

Nitta, J., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Numerical Investigation on Temperature Dependence of Near-field Polarization of Nanowire for Nanoscale Thermometry, Journal of Optics, Vol. 16, No. 3, pp.035001/1-7, (2014) 査読有.

doi:10.1088/2040-8978/16/3/035001
福山祥平, 田口良広, FDTD法を用いた近接場フォトサーマル効果のナノスケール温度分布解析, 日本機械学会論文集(B編), Vol. 79, No. 806, pp.2254-2263, (2013) 査読有.

<http://doi.org/10.1299/kikaib.79.2254>

Fujii, T., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Near-field Fluorescence Thermometry using Highly Efficient Triple-tapered Near-field Optical Fiber Probe, Review of Scientific Instruments Vol.

83, pp.124901-1-8, (2012) 査読有.
http://dx.doi.org/10.1063/1.4769057
Yamamoto, Y., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., Study on Nanoscale Temperature Distribution for the Patterning of Self-Assembled Monolayers Using Near-Field Photothermal Desorption, Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 6, No. 3, pp.436-448, (2011) 査読有.
doi: 10.1299/jtst.6.436
Fujii, T., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Fusion-spliced Near-field Optical Fiber Probe Using Photonic Crystal Fiber for Nanoscale Thermometry Based on Fluorescence-Lifetime Measurement of Quantum Dots, Sensors, Vol. 11, No. 9, pp.8358-8369, (2011) 査読有.
doi:10.3390/s110908358

[学会発表] (計 30 件)

Kishimoto, S., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Study on Temperature Dependence of Near-field Polarization on Nanostructure for Optical Nanoscale Thermometry, The 20th European Conference on Thermophysical Properties, 2014/8/31, Porto (Portugal).
Fukuyama, S., Jinde, M., and Taguchi, Y., Study on Nanoscale Patterning of SAMs by using Near-field Photothermal Desorption, Optical MEMS and Nanophotonics Conference 2014, 2014/8/17, Glasgow (Scotland).
Seto, D., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Development of Nanoscale Thermometry by Fluorescence Lifetime Measurement in Near-field using Time Correlated Single Photon Counting, Optical MEMS and Nanophotonics Conference 2014 2014/8/17, Glasgow (Scotland).
瀬戸大地, 日守錬, 田口良広, 齋木敏治, 長坂雄次, 近接場蛍光寿命を用いたナノスケール温度分布イメージングシステムの開発, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, 2014/5/21, アクトシティ浜松 (静岡県・浜松市).
神出真緒, 福山祥平, 田口良広, アンテナ型開口プローブを用いた近接場フォトサーマル効果による自己組織化単分子膜のナノスケールパターニング手法の開発, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, 2014/5/21, アクトシティ浜松 (静岡県・浜松市).
Kishimoto, S., Nitta, J., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., Development of Local Temperature Measurement Technique using Near-field Polarization, The 4th International Symposium on Micro and Nano Technology, 2013/10/8, Shanghai (China).
Fukuyama, S., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., Analysis of Near-field Photothermal

Heating for Nanoscale Patterning of SAM, 10th Asian Thermophysical Properties Conference, 2013/9/29, Jeju (Korea).

瀬戸大地, 田口良広, 齋木敏治, 長坂雄次, 時間相関単一光子計数法を用いた近接場蛍光寿命測定によるナノスケール温度測定手法の開発, 第 50 回日本伝熱シンポジウム, 2013/5/29, ウェスティンホテル仙台 (宮城県・仙台市).

福山祥平, 山本裕, 田口良広, 齋木敏治, 長坂雄次, 近接場光熱脱離を利用した自己組織化単分子膜のナノスケールパターニングに関する研究—時間領域有限差分法を用いた近接場光加熱による微小領域温度分布の解析—, 第 33 回日本熱物性シンポジウム, 2012/10/3, 大阪市立大学(大阪府・大阪市).

Seto, D., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, T., Development of Novel Near-field Optical Fiber Probe Using Photonic Crystal Fiber for Highly Sensitive Fluorescence Lifetime Measurement, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012/9/25, Kyoto (Japan).

Nitta, J., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Development of Nanoscale Temperature Measurement Method by Polarized Near-field Light under High Vacuum, The 18th Symposium on Thermophysical Properties, 2012/6/24, Boulder (USA).

藤井拓郎, 瀬戸大地, 田口良広, 齋木敏治, 長坂雄次, 近接場光を用いたナノスケール温度センシング手法の開発 -高感度温度計測を実現する新たな近接場プローブの検討-, 第 49 回日本伝熱シンポジウム, 2012/6/1, 富山県民会館 (富山県・富山市).

Fujii, T., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., Development of fluorescence near-field optics thermal nanoscopy using photonic crystal fiber for high sensitivity temperature measurement, The 19th European Conference on Thermophysical Properties, 2011/8/26, Thessaloniki (Greece).

[図書] (計 1 件)

田口良広ほか, 日本熱物性学会編, 養賢堂, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, (2014), 459.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 良広 (TAGUCHI, Yoshihiro)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号: 30433741