

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560028

研究課題名(和文) 偏光近接場ラマン顕微鏡による分子配向ナノ・イメージング法の開発

研究課題名(英文) Nanoscale polarization imaging by near-field Raman microscope

## 研究代表者

齊藤 結花 (Saito, Yuika)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90373307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光を用いて非破壊的に分子配向のナノ・イメージングを実現する新たな装置を作製し、次世代微小デバイス開発に強力なツールを提供することを目的とした。近年の電子デバイスサイズの微小化にともない、高い空間分解能で材料の“配向”を評価することが必要とされている。特に有機半導体分子は配向角によって電荷移動度が異なるため、配向分布を測定することが性能評価に必須となる。ここでは近接場光学の特徴を生かしたユニークな偏光測定とラマン分光を組み合わせることで、ナノメートルの空間分解能をもって試料分子の配向方向を詳細に決定できる手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：In this research, I aimed to develop a non-distractive optical method to analyze molecular orientation in nanoscale for future device applications. With the sizing-down of electric devices, there has been a strong demand to reveal the orientation of molecules used in film-type devices. Especially in an organic transistors, the mobility of electrons are determined by the parameters therefore it is crucial to determine the angle of the molecular axis. We combined near-field Raman spectroscopy and polarization measurements to achieve the goal.

研究分野：近接場ラマン顕微鏡

キーワード：ラマン分光 近接場光学顕微鏡 偏光 分子配向

## 1. 研究開始当初の背景

金属をコーティングした走査プローブ顕微鏡(AFM)探針に光電場を集中させると、自由に動くナノ光源として利用できる(図1)。この原理によって、光の回折限界(可視光なら500nm程度)に制限されていた光学顕微鏡の空間分解能を一桁以上(～30nm程度)改善することができる。以上のような顕微鏡を近接場光学顕微鏡とよぶ。近接場光学顕微鏡をラマン分光システムに組み込むと、ナノスケールの空間分解能で試料の形状像を取得できることに加え、分子種の特異性、分子間相互作用、励起状態など分子固有の化学的情報を取得できる。近接場光学顕微鏡に偏光測定を組み合わせると、ナノメートルの空間分解能で非破壊的に試料の“配向”情報を得ることができる。近接場光学顕微鏡には、試料面に垂直な偏光( $z$  偏光)を励起できるという特徴があり、そのため $xy$ を含む3軸方向の完全な配向測定ができる。また、プローブの空間選択性を利用して標的箇所を純度の高い偏光で励起することができる。申請者は近接場ラマン顕微鏡の分野で偏光測定に関する先駆的な仕事を行っており、今回の申請では近接場ラマン顕微鏡に特徴的な偏光の性質を利用して、薄膜材料の“配向”ナノ・イメージングを展開した。

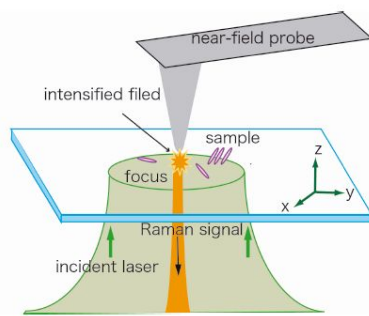


図1 近接場ラマン顕微鏡

薄膜材料の“配向”測定はデバイス開発の分野で大きなニーズがあり、これまで、X線結晶解析、ラマン分光、走査型プローブ顕微鏡など様々な方法で研究されているが、どの手法もナノメートルの空間分布と“配向”情報を同時に取得することはできなかった。これらの手法と比較して近接場ラマン顕微鏡は、ナノメートルの空間分解能をもち同時にラマン散乱のテンソル解析をとおして非破壊

的に試料分子の $xyz$ 3軸の配向角を決定することができる。また配向角のみでなく結晶中の異物の同定や分子間相互作用の情報を持っているほか、X線結晶解析では不可能だった非結晶部分についての情報を得ることができる。従って偏光を制御した近接場ラマン・イメージングは、分子薄膜の配向解析に理想的な手法と言える。

## 2. 研究の目的

本研究では、光を用いて非破壊的に分子配向のナノ・イメージングを実現する新たな装置を作製し、次世代微小デバイス開発に強力なツールを提供する。近年の電子デバイスサイズの微小化にともない、高い空間分解能で材料の“配向”を評価することが必要とされている。特に有機半導体分子は配向角によって電荷移動度が異なるため、配向分布を測定することが性能評価に必須となる。ここでは近接場光学の特徴を生かしたユニークな偏光測定とラマン分光を組み合わせることで、ナノメートルの空間分解能をもって試料分子の $xyz$ 3軸方向の“配向”を高い精度で決定できるイメージング手法を開発した。

## 3. 研究の方法

### (1) 偏光の設計

試料面に平行な偏光状態( $xy$  偏光)と垂直な偏光状態( $z$  偏光)を実現し、かつこれらの偏光が集光点を中心に強度を持つように分布させるために、液晶偏光素子を用いた偏光配置をデザインした。液晶偏光素子(LCW)は、放射状偏光(radial 偏光)と周回状偏光(azimuthal 偏光)を形成する。radial 偏光を高NAの対物レンズ(NA1.4)で集光すると、試料面上では $z$  偏光が顕著な偏光状態を作ることができる。ここでNAの高い部分のみ利用するために、光学マスク(NA<1 遮光 NA>1 透過)が挿入されている。一方で azimuthal 偏光を位相制御板(SLM: スパイラル波長板)に入射すると、試料面上で $xy$  偏光状態のみを形成することができる。ここで設計した偏光を試料面上で集光した状態の空間強度分布を、シミュレーション計算によって考察した。近接場光学顕微鏡のプローブを集光点の中心にあわせれば、精度の高い偏光測定を実現

させることができる。

## (2) 偏光を制御した近接場ラマン・イメージングシステム

近接場ラマン顕微鏡の基本構成に関しては申請者が既にいくつかの論文で報告している。ここでは既存の近接場ラマン顕微鏡に、偏光イメージング光学系を新たに追加する。前述で設計した偏光を対物レンズに導入して  $x, y, z$  3 方向のそれぞれの偏光状態で試料を光励起した。ラマン信号光は、偏光ビームスプリッターで  $x$  と  $y$  の 2 成分に分割してそれぞれを分岐光ファイバーの異なるコアに導入する。信号を分光器に導き、観測用 CCD チップの異なる高さ上に投影して 2 本のスペクトルとして同時取得する。

ここでもし偏光配置を変えながら試料を複数回と走査すると、温度や振動によるドリフトが生じて空間情報を正しく解析することが難しくなる。本装置ではこの欠点を回避するために、システムの電氣的制御によりすべての偏光条件下での測定を試料上の一点で連続的かつ高速に行う方法を採用した。

## (3) 実際的な試料の測定

完成された装置を用いてカーボンナノチューブ、ペンタセン分子薄膜の偏光ナノ・イメージングを行った。得られたデータから分子配向についての考察を行った。

## (4) 配向解析プログラムの作製

観測されるラマン信号の強度は、入射偏光強度、分子のラマンテンソル、検出効率の積で表すことができる。各偏光成分の検出効率、対物レンズの測定視野角などの実験条件を取り入れ、得られたスペクトルから配向角を決定するための適切な解析処理を行なう必要がある。本研究では、本実験システムの条件を考慮した偏光状態の解析プログラムを開発した。

## 4. 研究成果

### (1) 近接場ラマン顕微鏡と $xyz$ 3 成分偏光測定

ここで開発した近接場光学顕微鏡はラマン分光測定と組み合わせているので、結晶材料中の異物の同定や分子間相互作用の情報、X 線結晶解析では不可能だった非結晶部分についての情報を得ることができる。さらに偏光測定を組み合わせると、ナノメートルの空間

分解能で、非破壊的に試料の“配向”情報を得ることができる。通常の偏光測定は、光の進行方向に垂直な 2 成分 ( $x, y$  偏光) のみを測定対象するが、近接場光学顕微鏡には試料面に垂直な偏光 ( $z$  偏光) を励起できる特徴がある。本研究では、特殊な波長板を作製して近接場光学顕微鏡に組み込み、これまで顕微分光下で検出できなかった試料面に垂直な遷移ダイポールを持つ振動モードのラマン分光分析を実現した。

### (2) 近接場プローブの偏光特性評価

近接場ラマン顕微鏡に用いるプローブは、ラマン散乱光の強度を増大させるために先端に金属をコーティングする。ナノメートルスケールで完全に同一の形状を持つプローブを作製することは不可能で、先端に形成された金属ナノ構造には個体差がある。従って実験ごとにプローブの特性を評価することが必要である。プローブの偏光特性は、これまで簡便な評価法が存在せず定量的な解析が行われていなかった。本研究では、プローブ先端を一つのダイポールとして近似し、後述のデフォーカスイメージングにより近接場プローブの偏光を簡便に評価する方法を開発した。

デフォーカスイメージングは、微小な輝点について、検出器のフォーカス位置をわざとずらした測定で光源のダイポールの向きを決定する手法である。近接場プローブ先端を 1 個のダイポールと近似すると、その向きは図 2 に示すように、試料面に対する垂線 ( $z$  軸) からの傾き角  $\theta$  と面内回転角  $\phi$  の 2 つのパラメータで記述できる。実際に実験に用いられたプローブの電子顕微鏡写真を見ると、プローブ作製の条件が毎回同じであるにも拘わらず、作製されたプローブには個性がありダイポールの向きも異なることが示されて

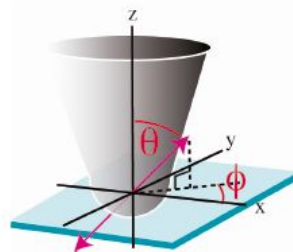
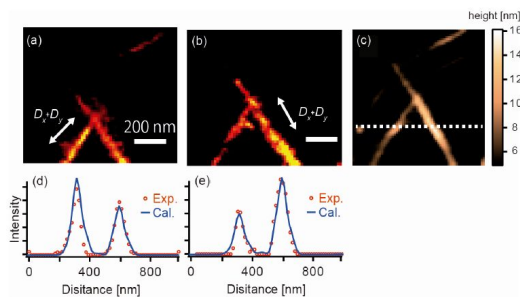


図 2 チップ先端をダイポールと近似し配向角  $\theta, \phi$  を決定する

いる。そのような多種多様なプローブのデフォーカスイメージを測定して、ダイポールの向きに依存してデフォーカスイメージに特徴的な模様が現れることを確認した。実験で得られたパターンを最小二乗法でモデル関数と比較して $\theta$ と $\phi$ を決定した。

### (3) 定量的な近接場偏光測定の実現

実際の近接場ラマンイメージングは、デフォーカスイメージでダイポール方向( $\theta, \phi$ )を決定した近接場プローブを使用して実験を行った。強いラマンテンソル異方性を持つカーボンナノチューブを試料とした結果を示す。カーボンナノチューブの G-band はチューブの軸方向に強く偏光していることが知られており、G-band の強度をイメージングするとプローブの偏光特性評価が正しく行われているかどうかを確認できる。図 3(a), (b) は偏光特性の異なる 2 本のプローブを用いて、同じナノチューブを測定した結果である。プローブの作る  $xy$  面内ダイポールの向きを図中の白矢印で示した。図 3(c) は光学像に対応する AFM 像である。図 4(a), (b) から、プローブダイポールに平行に配向したチューブは強いコントラストで表示され、垂直なチューブは相対的に弱く表示されており、近接場ラマン顕微鏡像のコントラストがプローブ



**図 3** カーボンナノチューブの偏光ラマンイメージング。(a), (b) はそれぞれ異なる偏光特性を持つプローブで測定した近接場ラマン顕微鏡像。図のコントラストは G-band の強度に相当する。近接場プローブの形成するダイポールの  $xy$  成分を図中に白矢印で示した。プローブダイポールの向きに平行な配向のチューブが強く励起され、近接場ラマン測定のコントラストがプローブの偏光感度に依存することを示している。(c) は光学像に対応する AFM 像。(d), (e) は AFM 像の点線における光学像(a), (b) の強度を示している。実験値と計算値はよい一致を示し、実験結果を定量的に説明することができた。

の偏光特性に依存することが示された。このことは、プローブ偏光の評価方法が正しく機能している証拠となり、同時に定量的な近接場ラマン分光にはプローブの偏光解析が不可欠であることを示唆している。

この手法は、定性的な議論にとどまらず、近接場光学顕微鏡像のコントラストを定量的にも説明できている。図 3(d), (e) は AFM 像(c) の点線位置における光学像(a), (b) の強度を示している。(d) では左側の、(e) では右側のチューブの強度が強くなっていることがわかる。赤丸は実験結果、青線はプローブのダイポールとナノチューブの向きから計算で求めた強度である。両者はよい一致を示し、プローブの偏光特性の解析で、定量的な近接場光学顕微鏡測定が実現することが示された。(ここで、ダイポール放射の近接場成分は、主軸に対して垂直な偏光成分も含んでいることを付記する。) こうして、近接場光学顕微鏡を用いた定量的な偏光測定を世界で初めて報告した。

## 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 6 件 )

Umakoshi T, Saito Y, Verma P., Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy, *Nanoscale*, 査読有, vol.8, 2016, pp5634-5640. DOI: 10.1039/C5NR08548A

Maouli I, Taguchi A, Saito Y, Kawata S, Verma P, Optical antennas for tunable enhancement in TERS imaging, *Appl. Phys. Express*, 査読有, vol.8, 2015, pp032401-0323403. <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.032401>

Saito Y, Fujita K, Direct electron density modulation of surface plasmons with a scanning electron microscope, *APEX* 査読有, vol.8, 2015, pp015001-015004. <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.015001>

Mino T, Saito Y, Verma P, Quantitative Analysis of Polarization- Controlled Tip-Enhanced Raman Imaging through the Evaluation of the Tip Dipole, *ASC Nano*, 査読有, vol.8, 2014, pp10187-10195. 10.1021/nn5031803

Okuno Y, Saito Y, Kawata S, Verma P,  
Tip-Enhanced Raman Investigation of Extremely  
Localized Semiconductor-to-Metal Transition of  
a Carbon Nanotube, Phys. Rev. Lett. 査読有,  
vol.111, 2013, 216101.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.216101

Yu J, Saito Y, Ichimura T, Kawata S, Verma P,  
Far-field free tapping-mode tip-enhanced Raman  
microscopy, Appl. Phys. Lett. 査読有, vol.102,  
2013, pp123110-123112.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4799496>

〔学会発表〕(計 8件)

齊藤結花, 早稲田大学大学院セミナー  
2013/1/18  
Polarization controlled Raman microscopy

Yuika Saito, Toshihiro Mino, Verma Prabhat  
Evaluation of Polarization States in  
Tip-Enhanced Near-field Raman Microscopy  
ICAVS7, Kobe, Japan, 2013/08/25

Yuika Saito, 分光イノベーション研究会  
分光、夢シンポジウム 大阪大学 2013/  
11/22  
Nanoscale optical measurements in liquid.

Yuika Saito, Toshihiro Mino, Prabhat Verma  
ICCMSE 2015 (International Conference of  
Computational Methods in Science and  
Engineering) 2015/3/20-23, Athens  
Tip-enhanced Raman Spectroscopy and  
Near-field polarization.

Y.Saito, T.Mino, P.Verma, SPIE  
Polarization analysis in near-field Raman  
spectroscopy, NanoScience + Engineering,  
SanDiego USA, 2015/8/9-13,

齊藤結花, プラズマハットバルマ, 河田聡  
第5回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン  
若手研究会 福岡 2015/9/6  
近接場ラマン顕微鏡で見るカーボンナノチュ  
ーブ.

齊藤結花, Plasmon Enhanced Nano-  
imaging  
ナノ学会 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部  
会合同シンポジウム, 福岡 2015/11/27-28

齊藤結花, 近接場ラマン分光法: 最近の話  
題, 豊田理研特定課題研究, 第4回研究会 量  
子ビームを用いた時分割顕微計測の現在と未  
来, 大阪 2016/2/22

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤結花 (SAITO Yuika)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90373307