

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630063

研究課題名(和文) ナノスケール・カロリメトリー分光法の開発と熱物性分析への応用

研究課題名(英文) Plasmonic calorimetry spectroscopy for nanoscale analysis of thermal properties

研究代表者

矢野 隆章 (Yano, Takaaki)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：90600651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面プラズモン誘起熱を利用して金属ナノプローブ探針の温度を掃引しながら探針下の試料を加熱し、熱反応誘起時の熱容量変化と物性変化をラマン分光学的に計測・分析する手法を開発した。熱源である金属ナノ構造の温度は、金属ナノ構造の形状およびサイズ、さらには金属ナノ構造間の距離に依存し、数百度オーダーにまで金属ナノ探針先端の温度を光照射によって上昇させることができることを理論と実験により示した。また、この手法を用いて、ポリマー薄膜のガラス転移をナノ分光学的に定量的かつ定性的に分析できることも示した。

研究成果の概要(英文)：We developed a nano-spectroscopic method to analyze nano-thermal properties of materials using a laser-illuminated metallic probe tip as a nanoscale heat source. Light induced heating temperature generated in the vicinity of metallic nanostructures was found to be strongly dependent upon the power and wavelength of the incident laser wavelength, and gap distance between two metallic nanostructures as well as size and shape of the metallic nanostructures. The laser-induced temperature increased up to several hundreds °C, which was precisely controlled by the incident laser power. Finally, this technique was successfully applied to investigate glass transition of PMMA polymer thin-films.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：プラズモニクス 近接場分光 ラマン散乱 カロリメトリー

1. 研究開始当初の背景

ポリマー系ナノコンポジットなどの次世代新材料の開発が進む昨今において、ナノスケールでの熱物性測定の需要が高まっている。ナノスケールで熱物性を測定する代表的な手法として走査型サーマル顕微鏡がある [Kim et al. ACS Nano, (2012); Tovee et al. J. Appl. Phys. (2012) 等]。この顕微鏡を用いたカロリメトリーも精力的に行われているが、熱容量変化に基づく熱物性分析に留まっており、加熱下の試料の構造変化・物性変化・機能変化をその場分析することができないのが現状である。また、この顕微鏡は微小な熱電対をプローブ先端に作製する必要があり、空間分解能は先端径に依存するため 100nm 程度が限界であった。そこで申請者は、『光』を使ってプローブ先端を加熱し、『光』を使ってプローブ先端と試料の温度を個別に計測し、『光』を使って加熱時の試料の構造・物性・機能変化を分光分析できる新規なカロリメトリー分光法を着想するに至った。全てを『光』で制御する本手法では、ヒーターや熱電対を必要としないため先鋭なプローブを使用することができ、10nm 程度の空間分解能も実現可能である。

2. 研究の目的

本研究では、表面プラズモン誘起熱を利用して金属ナノプローブ探針の温度を掃引しながら探針下の試料を加熱し、熱反応誘起時の熱容量変化と物性変化をラマン分光学的に計測・分析する手法を開発することを目的とした。定量・定性分析能を兼ね備えたナノスケール・カロリメトリー分光法を実現する。この手法が確立されることによって、従来のカロリメトリー法で測定不可能であった薄膜ナノドメイン構造の熱反応および熱物性をナノ分光分析できることを期待した。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ探針先端温度の光制御機構の開発

金属ナノ探針に光を照射すると表面プラズモンポラリトンが励起され、探針先端に局在光増強場が形成される。この光増強場によ

って金属探針先端の温度が上昇するため、探針先端をナノスケールの加熱源として利用することが可能となる。

(2) ラマン分光法を用いた試料温度測定

シリコン(Si)のラマン散乱の温度に依存して振動数が変化することに着目した。金属探針は Si 製カンチレバープローブに銀をコートして作製されるため、金属被膜されたシリコンプローブ先端の増強ラマン散乱を検出することによって、探針の温度を実測することができる。さらに、試料のラマン散乱の Stokes 成分と anti-Stokes 成分の強度比を測定することによって探針先端で加熱された試料の温度も測定することができる。したがって、探針と試料の温度差(単位時間当たりの熱エネルギーの入力差に比例)を測定することが可能となり、ナノスケールでのカロリメトリー測定を実現できる。

(3) 光加熱金属ナノ探針を用いたカロリメトリー分光の実現

ラマン散乱は物質の構造・機能情報を鋭敏に反映するため、カロリメトリー測定時(加熱温度掃引時)の熱転移点における試料物質の構造・機能変化を試料からのラマンスペクトルの変化として測定できる。これにより、これまで不可能であった“ナノスケール(微量試料)”かつ“定性分析”可能な新奇カロリメトリー分光法が確立される。

4. 研究成果

(1) 金属ナノ探針先端に表面プラズモン誘起熱を生成し、その温度をラマン計測するためのシステムを構築した。具体的には、表面プラズモンポラリトンを誘起するためのレーザー入射光学系およびラマン散乱を検出するための検出光学系を設計・作製し、探針制御用の原子間力顕微鏡に組み込んだ。特に、ガルバノミラーを用いたレーザー光走査機構を導入することによって、10nm 以下の精度で金属ナノ探針下にレーザー光を集光照射することが可能となった。

さらに、レーザー光を銀探針に照射した時の探針先端の温度を有限要素法によって解析

した。波長 532nm のレーザー光を用いることを想定し、強度 10mW の平面波を先端径が 40nm の銀探針に入射した時の探針先端の温度を計算したところ、先端の温度は 800K 程度まで上昇することがわかった。また、同じレーザー強度であっても、レーザー光の波長が異なることもわかった。これは金属探針先端に誘起される局在表面プラズモンポラリトンの電場増強効果に起因する。電場増強度が大きいほどジュール熱が大きく、短針先端の温度も増大した。さらに、レーザー光強度によって探針先端の温度を室温から 800K までの高温まで幅広くチューニングできることも示され、探針下の試料に印加する熱温度を掃引することができることがわかった。

また、金属ナノギャップを用いて電場増強度を増大させることによって、50 μ W 程度の微小入射光強度でも数百度オーダーの光誘起熱を発生させることができることを示した。図 1 に示すように、5nm のギャップ間隔を有する金ナノ粒子に 632nm (He-Ne レーザーの利用を想定) 励起光をギャップ軸に対して平行に入射すると、ギャップ間に電場が局在し、金ナノ粒子の温度上昇が増強することがわかった。とくに、ギャップの間隔を狭め、ナノ粒子のサイズを大きくすると温度も 100 $^{\circ}$ C 以上に上昇することが示された。

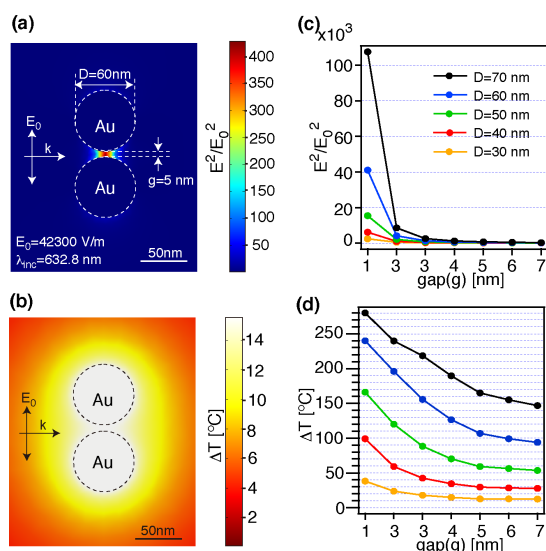


図 1: 金ナノ粒子間に 632nm の波長の光を入射した時に発生する (a) 電場分布図と (b) 温度分布図。ギャップ間隔および粒子径を変化させた時の (c) 電場増強度と (d) 光誘起熱温度

(2) 金属基板と金属ナノ探針間にカーボンナノチューブ(直径 1nm 程度)を配し、カーボンナノチューブの探針増強ラマン散乱光を測定することによってカーボンナノチューブの温度測定を試みた。この実験ではカーボンナノチューブの RBM(Ring Breathing Mode) と呼ばれる低波数振動($<100\text{cm}^{-1}$)の振動モードに着目し、RBM のストークス成分とアンチストークス成分の強度比を測定することによって温度を決定した。ラジアル偏光のレーザー光を高 NA の対物レンズで集光照射した際に、レーザー光の入射強度が 25 μ W の時は、温度上昇は 27 $^{\circ}$ C と見積もられた。一方、入射強度を 50 μ W に増加させると、アンチストークス成分の強度割合が増大し、温度は 81.3 $^{\circ}$ C と見積もられた。これにより、レーザー光の強度を制御することによって、温度制御も可能であることが実験的に示された。

(3) (1)および(2)で構築したナノスケール・熱分光装置を用いてポリマー薄膜の熱物性分析を行った。10 nm 程度の膜厚のポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA: polymethyl methacrylate) をカバーガラス上にスピコートしてポリマー薄膜を形成し、銀をコートしたシリコン探針を薄膜上に接触させて 532nm のレーザー光強度を掃引しながら、探針下のポリマー薄膜からの探針増強ラマン散乱を測定した。この測定と同時に、シリコン探針からのラマン散乱の振動数変化から探針先端の温度を見積もった。その結果、探針の温度上昇(すなわち入射レーザー光強度の増加)に従って PMMA の探針増強ラマン散乱の強度が単調に変化したが、バルクのガラス転移温度(100 $^{\circ}$ C)よりも 10 $^{\circ}$ C 程低い 90 $^{\circ}$ C 付近からその変化率が変化した。これは 90 $^{\circ}$ C 付近においてガラス転移が起こったことを示している。PMMA 膜上の探針の位置を 100nm 程度変えて同様の測定を行ったところ、ガラス転移温度は 5 $^{\circ}$ C 程度異なることがわかった。これにより、回折限界を超えたナノスケールの空間分解能でガラス転移温度を分析できることが示された。さらに、PMMA の膜厚を 30nm 程度に増加させた薄膜を用いて同様の実験を行うと、ガラス転移温度は減少することが

わかった。以上の一連の結果から、異種のポリマーをブレンドした試料に本手法を適用することによって、ナノスケールのドメインに依存した熱物性分析も将来的には実現可能であることが示された。

今回の研究実施期間中には実現できなかったが強誘電体薄膜ドメインの熱物性評価をナノスケールで行うことができれば、本手法の有効性および実用性を実証することが可能となる。強誘電体は温度が上昇すると相転移し、自発分極が消滅して常誘電体となる。ドメイン結晶構造によって相転移温度が異なるため、本手法を用いて、ナノサイズのドメイン上で相転移温度と相転移前後の結晶構造変化をラマン分光学的に定量・定性分析することが可能である。さらに、ドメイン中の欠陥の有無が相転移温度に与える影響についても分光分析することによって、ナノスケールでの熱誘起相転移機構を解明することができる。

最後に、本手法の応用展開として、探針先端の熱源を利用して局所的に相転移を誘起し薄膜上にナノスケールでパターンニングすることによって、ナノスケール物性制御が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. V. Balois, N. Hayazawa, F. C. Catalan, S. Kawata, T. Yano, T. Hayashi, "Tip-enhanced THz Raman spectroscopy for local temperature determination at the nanoscale" *Anal Bioanal Chem.* **407**, 8205-8213 (2015). 査読有
DOI: 10.1007/s00216-015-8866-0
- ② 市村垂生, 矢野隆章 "局在表面プラズモンを利用した超解像顕微分光とイメージング" *分光研究*, **64**, No. 6, 582-598 (2015). 査読有
- ③ T. Yano, Y. Tsuchimoto, M. Mochizuki, T. Hayashi and M. Hara, "Laser Scanning Assisted Tip-Enhanced Optical Microscopy for Robust Optical Nanospectroscopy," *Appl. Spectrosc.* in press. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① [招待講演] Taka-aki Yano, "Nanoscale Raman imaging and analysis of strain distribution in carbon nanotube" JSAP-OSA Joint Symposia, Sept. 2014, Hokkaido, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 隆章 (YANO, Taka-aki)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号 : 90600651