

令和 2 年 9 月 10 日現在

機関番号：10101  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2017～2019  
課題番号：17K05076  
研究課題名(和文) ナノスケール深紫外吸収分光顕微鏡の開発

研究課題名(英文) DUV absorption nanoscopy

研究代表者

田口 敦清 (TAGUCHI, Atsushi)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：70532109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紫外吸収に基づきナノイメージングを行うことを目指して、金属ナノ粒子表面からの第二高調波発生を利用し、ナノサイズの深紫外光源の形成を行った。金属を用いた第二高調波発生はこれまで可視光を発生させた報告はあったが、本研究では深紫外光まで短波長化に成功した。実験ではアルミニウムのナノ粒子を作製し、530 nmのフェムト秒パルスレーザーを照射して波長265 nmの深紫外光を観測することができた。アルミニウムナノ粒子の大きさを変化させて第二高調波発生の効率を調べ、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴波長との相関を明らかにすることにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属表面からの第二高調波発生は数多くの研究報告があるが、第二高調波発生を深紫外領域において実施した研究はこれまでになかった。本研究では、アルミニウムを用いて紫外領域で第二高調波発生を実現し、さらにそのプラズモン特性との関連や金、銀など材料の誘電特性との相関を詳細に調べることで、金属プラズモンがかかわる非線形光学効果に新たな知見をもたらすものである。また、深紫外光はイメージングの他にも、殺菌や腫瘍の物理化学治療に応用が期待されており、ナノサイズの深紫外光源は本研究の当初目的であった吸収分光イメージング以外にも広範な応用が期待される。今後、ナノ医療など多方面の分野に応用開拓が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in generating deep-ultraviolet light at nano-sized source using second harmonic generation (SHG) from metal. In the experiment, aluminum nanoparticles were prepared and irradiated with femtosecond pulse laser having a center wavelength of 530 nm. By analyzing the scattered light, we observed deep ultraviolet light of 265 nm in wavelength. We also investigated the how the efficiency of SHG changes with respect to the size of aluminum nanoparticles. The result shows a clear correlation between the plasmon resonance wavelength of metal nanoparticles and the SHG efficiency.

研究分野：ナノフォトニクス・プラズモニクス

キーワード：深紫外 第二高調波 表面プラズモン増強 吸収分光 顕微鏡 ナノイメージング

## 1. 研究開始当初の背景

波長が 200–300 nm の深紫外光は、物質の電子遷移準位に相当する光子エネルギーを持ち、物質に照射されると、吸収や共鳴など様々な応答を示す。紫外吸収は物質の電子状態を反映するため、紫外吸収を利用して試料の組成を調べたり反応を追跡することができ、材料研究や生化学など様々な分野でかかせない分析ツールとなっている。Zeskind らは顕微鏡下で生きた細胞の紫外吸収量を空間的にマッピングし、細胞内に分布する核酸とタンパク質の質量を空間的に把握した[1]。紫外吸収イメージングは細胞など生体試料の構造や状態の解析への応用が期待される。

本研究では、光の回折限界を超える空間分解能で試料を紫外吸収に基づきマッピングする顕微鏡技術の構築を目指し、DNA や膜タンパク質、ワイドギャップ半導体、光触媒材料の電子スペクトル分析に応用し、ナノバイオロジーやナノ材料科学への貢献を図る。

## 2. 研究の目的

紫外吸収を利用してナノレベルの空間分解能で物質を可視化・識別するために、走査プローブ顕微鏡の技術を応用する。具体的には、ナノサイズに先鋭化した金属プローブの先端に可視光のフェムト秒パルスレーザーを集光し、照射した光の 2 倍の振動数をもつ光である第二高調波を発生させることで、プローブ先端に深紫外光を発生させる。金属表面からの第二高調波発生 (SHG) は、Brown らが 1965 年にルビーレーザーを銀フィルムに照射して波長 347 nm の第二高調波発生を観察した[2]。その後、1981 年に Chen らが粗さをもった銀薄膜表面で SHG の発生効率が  $10^4$  倍増大することを報告し[3]、強い SHG 発生には金属表面の局在表面プラズモンの寄与があることを指摘した。その後、金や銀、銅を用いて金属表面からの SHG に関して数多くの研究報告がある。しかし、それらの研究は SHG 光が可視光である研究がほとんどであり、深紫外光の発生の報告はない。そこで本研究では、まず、金属表面からの SHG 発生を深紫外領域において実現する。次に、金属をプローブ化し、プローブを試料上でナノレベルの精度で走査するためのプローブ制御機構を開発する。以上により、当初の目的であったナノレベルの空間分解能での紫外吸収マッピング装置が構築できる。

## 3. 研究の方法

金属ナノ粒子からの第二高調波を深紫外領域で観察するために、アルミニウム・ナノディスクアレイ (直径 100 nm) を電子線マスクレス露光装置と真空蒸着を用いて石英基板上に作製した。作製したアルミニウム・ナノディスクアレイに可視パルスレーザー (中心波長 530 nm、パルス幅 100 fs) を照射し、その後方散乱光をショートパスフィルターを通過させて励起光をカットした後、分光器に導入し、スペクトルを測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 深紫外領域の第二高調波発生

測定したスペクトルを図 1 (a) 示す。波長が励起光の半分である 265 nm の光が検出された。また、その光強度の入射光強度依存性を調べると、入射光強度の 2 乗に比例した (図 1 (b))。このことから、観察した光は深紫外第二高調波であると結論した[4]。

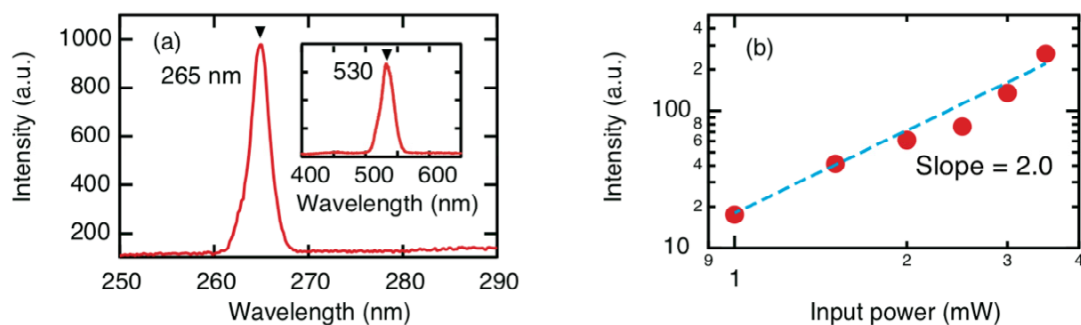


Figure 1: (a) Scattering spectrum from Al film. The inset shows the incident laser spectrum. (b) SHG intensity vs. excitation power (red dot). Plot is in log-log scale. The blue dashed line represents a line having a slope of 2.0.

## (2) ナノディスクのプラズモン共鳴と第二高調波発生強度との関連

ナノディスクのプラズモン共鳴と第二高調波発生強度との関連を調べるために、直径が異なるナノディスクを作製し、それぞれの第二高調波発生強度を測定し、直径との関連を調べた。その結果、直径 160 nm のアルミニウムナノディスクが最も強い第二高調波を与えた。直径 160 nm のアルミニウムナノディスクのプラズモン共鳴波長を、暗視野散乱スペクトル測定から調べると、プラズモン共鳴波長のピークが 530 nm にあった。この結果から、第二高調波の発生効率が大きくなるのは、ナノディスクのプラズモン共鳴が励起光波長と一致したときであることがわかった。

ナノディスクの材質がアルミニウム以外の材料についても第 2 高調波発生を試み、金や銀の名のディスクからも深紫外域の第 2 高調波発生を観測できた。銀の場合はナノディスクの入射レーザー光強度に対する損傷が生じやすく入射光強度を高くできなかったため、アルミと金に比べて得られた紫外光強度の最大値は小さい値に留まった。また、アルミニウムと金の比較では、金の方が強い深紫外 SHG を与えた。これは、今回の実験で用いた入射光波長 530 nm に対して金ナノディスクが最も強いプラズモン共鳴を示したことから説明できる。基本波がより短波長になると相対的にプラズモンロス（注）の小さいアルミニウムの SHG 発生効率が金のそれを上回ると予測される。

## (3) 近接場プローブおよびその制御機構の開発

アルミニウムのナノプローブの作製を行った。材質が酸化シリコンのプローブ母材に真空蒸着によってアルミニウムを堆積させることで、先端に直径が数 10 nm から 100 nm 程度のアルミニウムナノ粒子を作製した。このプローブをチューニングフォークにマウントし独自に設計した原子間力顕微鏡[5]に搭載し試料上を走査した。原子間力顕微鏡は周波数変調方式で動作し、高さ方向の分解能はグラファイトの単原子一層分を識別できた (図 2)。

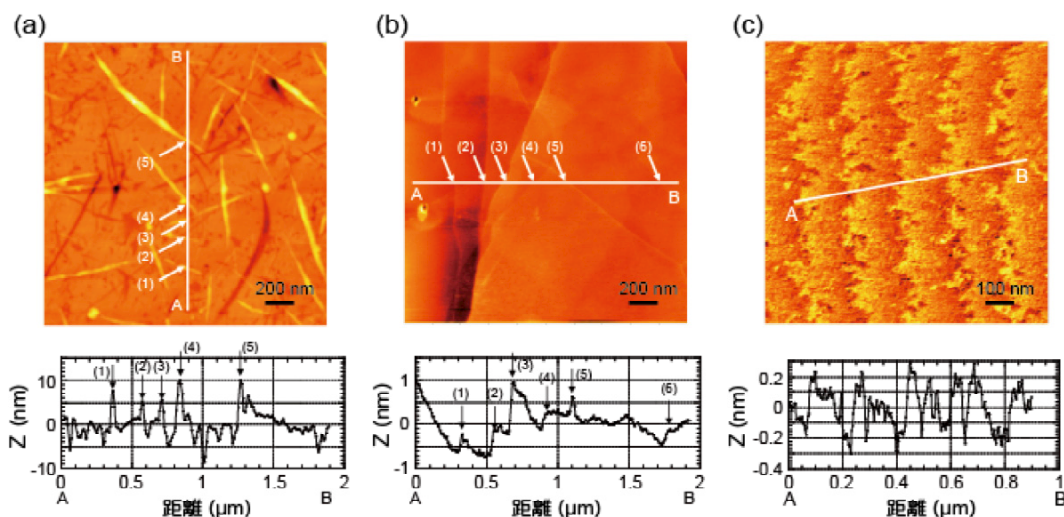


Figure 2: Topographic images and line profiles measured by developed atomic force microscope. (a) Carbon nanotubes. (b) Highly oriented pyrolytic graphite. (c) Strontium titanate.

## 参考文献

- [1] Zeskind, B.J., et al. “Nucleic acid and protein mass mapping by live-cell deep-ultraviolet microscopy,” *Nat. Meth.* **4**, 567 (2007).
- [2] Brown, F., et al. “Nonlinear optical reflection from a metallic boundary,” *Phys. Rev. Lett.* **14**, 1029 (1965).
- [3] Chen, C.K., et al. “Surface-enhanced second-harmonic generation,” *Phys. Rev. Lett.* **46**, 145 (1981).
- [4] 新田, 他, “単一アルミニウムナノディスクからの深紫外第二高調波発生”第 65 回応用物理学会春期学術講演会 (2018 年 3 月) .
- [5] Saitoh, K., et al. “Correlative force and tip-enhanced Raman microscopy” *APL Photon.* **4**, 021301 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kumamoto Yasuaki, Taguchi Atsushi, Kawata Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Deep Ultraviolet Biomolecular Imaging and Analysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1801099 ~ 1801099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201801099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saitoh Kohta, Taguchi Atsushi, Kawata Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Correlative force and tip-enhanced Raman microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 APL Photonics	6. 最初と最後の頁 021301 ~ 021301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5064546	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12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 田口 敦清, 齋藤 広大, 河田 聡
2. 発表標題 先端増強ラマン顕微鏡法における原子間引力・斥力との同時計測
3. 学会等名 2019年度精密工学会春期大会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口 敦清, 中山 篤志, 河田 聡, 藤田 克昌
2. 発表標題 非線形深紫外励起による無添加二光子重合造形
3. 学会等名 2019年度精密工学会春期大会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Taguchi
2. 発表標題 Plasmonics in Deep UV
3. 学会等名 Global Nanophotonics 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Taguchi
2. 発表標題 SERS and TERS in DUV
3. 学会等名 SciX2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山 篤志, 田口 敦清, 望月 健太郎, 藤田 克昌
2. 発表標題 深紫外 2 光子重合を利用した高解像度光造形法の提案
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田口 敦清
2. 発表標題 深紫外プラズモニクス・メタマテリアルズによる超解像イメージングへの挑戦
3. 学会等名 日本学術振興会メタマテリアル187委員会研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Taguchi
2. 発表標題 Second harmonic generation from plasmonic nanoparticles in DUV
3. 学会等名 SPIE Optics & Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Taguchi
2. 発表標題 DUV plasmonics for nano imaging and spectroscopy
3. 学会等名 SPIE Optics & Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Taguchi, Kohta Saitoh, Satoshi Kawata
2. 発表標題 Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in deep UV
3. 学会等名 International Conference on Advancing Molecular Spectroscopy (ICAMS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新田 将, 田口 敦清, 藤田 克昌
2. 発表標題 単一アルミニウムナノディスクからの深紫外第二高調波発生
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新田 将, 田口 敦清, 藤田 克昌
2. 発表標題 アルミニウムナノ粒子を用いた深紫外第二高調波発生
3. 学会等名 応用物理学会関西支部平成29年度第2回講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 新田 将, 田口 敦清, 藤田 克昌
2. 発表標題 アルミニウムナノ粒子を用いた深紫外第二高調波発生
3. 学会等名 応用物理学会関西支部平成29年度第1回講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Atsushi Taguchi, Jun Yu, Kohta Saitoh	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Academic Press	5. 総ページ数 18
3. 書名 "Tip Enhanced Raman Microscopy" in "Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition, Volume 4"	

1. 著者名 Atsushi Taguchi	4. 発行年 2018年
2. 出版社 World Scientific (Europe)	5. 総ページ数 18
3. 書名 "Deep-Ultraviolet Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy" in Recent Developments in Plasmon-supported Raman Spectroscopy: 45 Years of Enhanced Raman Signals	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光造形装置、及び構造物の製造方法	発明者 藤田 克昌, 田口 敦清	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願PCT/JP2019/002861	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 光造形装置、及	発明者 藤田 克昌, 田口 敦 清	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-018938	出願年 2018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
--	---------------------------	-----------------------	----