

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21686007

研究課題名（和文） ポラリトニック近接場顕微鏡の開発

研究課題名（英文） Development of Near-field Polaritonic Microscopy

研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA NORIHIKO)

独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニクス研究室・専任研究員

研究者番号：90392076

研究成果の概要（和文）：

近接場顕微鏡においては、波長以下のナノサイズの光源をいかにして発生させるかが鍵となる。さらに、そのナノ領域からの信号光は極めて微弱であり、光源は非常に高強度で明るい必要がある。本研究では、貴金属のプラズモンポラリトンを活用することで可視域でのナノサイズの増強光源を発生させ、紫外・深紫外においては、新規な材料としてアルミニウムやシリコンの誘電率分散を活用すること、近赤外・赤外ではフォノンポラリトン共鳴を活用することなどを提案し、紫外～可視～赤外でのナノサイズ増強光源実現し装置開発および分光応用を行った。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop a near-field microscopy, is it essential to generate a nanoscale light source beyond the diffraction limit. Moreover, the nanoscale light source needs to be strong enough in order to compensate for the possible small signal from such a tiny volume. In this research, I have developed thoroughly the near-field microscope from ultraviolet ~ visible ~ infrared frequency range. In each frequency, I focused on a characteristic polaritonic resonance including plasmon-, exciton- and phonon-polaritons and applied the nanoscale light source at each frequency to vibrational or nonlinear spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：近接場光学、非線形光学、振動分光、プラズモン、ポラリトン、プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

申請者は世界で初めて分子振動を直接非染色で観察できる金属プローブを用いた近接場ラマン顕微鏡を開発し、空間分解能 30nm

を達成した [Opt. Commun. 2000 (引用件数：184件), Chem. Phys. Lett. 2001 (引用件数：161件), J. Chem. Phys. 2002 (引用件数：103件)]. この成果に引き続き、3次の非線形振動分光

の一つであるコヒーレントアンチストークスラマン散乱(CARS)と近接場光学顕微鏡を組み合わせることで、空間分解能 15nm での DNA 塩基分子の 2 次元分布の可視化に成功していた [Phys. Rev. Lett. 2004 (引用件数: 163 件)]。また、これらの成果に先駆けて金属プローブを用いた散乱型近接場顕微鏡の特許出願を行っている [特許欄参照: 特許-4585053]。すでに学術的には多くの関連する論文発表を行っており、海外においては米国ロチェスター大 (Prof. Novotny)、ハーバード大 (Prof. Xie) 等及びヨーロッパではスイス ETH (Prof. Zenobi)、ドイツミュンヘン大 (Prof. Hartschuh)・マックスプランク (Prof. Pettinger) 等に強力な競争相手がいるが、いずれの競争相手にも金属プローブを用いた近接場顕微鏡ではこちらにプライオリティーがあるという認識を持たせることに成功していた。しかし、従来及びそれまで開発された近接場顕微鏡及び海外のチームも含め、全て金属をプローブとして用いており、表面プラズモンポラリトンを活用した増強電場をナノスケールの光源として用いていることから、測定域が可視光領域に限定されていた。レーザー光源技術の発達により、可視光域だけではなく、紫外光による顕微鏡や赤外光さらには遠赤外 (テラヘルツ) 光による顕微鏡が広く開発されつつある一方で、近接場顕微鏡では全く波長域の拡張が行われていなかった。つまり通常のレンズを用いた顕微鏡においては屈折率 (誘電率分散) が各波長域で重要な意味を持ち、それぞれの波長で最適な材質のレンズを選定する必要があるのと同様に、近接場顕微鏡においても誘電率分散に着目し、プローブ材料さらには電場増強効果を誘起する素励起を最適化することで、紫外域・赤外域への展開が行えるものと考えているのが本研究の学術的背景である。

2. 研究の目的

これまでに申請者の開発してきた近接場顕微鏡では、金属プローブ先端に光照射した際に生じる局在モードの表面プラズモンポラリトンに伴う局所的な増強電場をナノスケールの励起光源として種々の分光手法に用いている。金属の表面プラズモン共鳴は可視光領域にあるため、これまで可視域の光源のみに制限されていた。しかし、表面での素励起として表面プラズモン以外に表面フォノン及び表面エキシトンに注目することで波長域の拡張が行える可能性がある。即ち、

- **表面フォノンポラリトン近接場顕微鏡 (赤外)**
- **表面プラズモンポラリトン近接場顕微鏡 (可視)**

- **表面フォノン及びエキシトンポラリトン近接場顕微鏡 (紫外)**

を融合的に開発し、空間分解能としてはそれぞれの波長領域に制限されず、使用する近接場プローブの先端径 10nm を 3 年間の研究期間中に目指すものである。

3. 研究の方法

本研究では、プラズモンだけでなく、フォノンポラリトン及びエキシトンポラリトンを新たに活用することで、これまで可視域に制限されていた無開口型近接場顕微鏡の適応波長域を飛躍的に広げる点で獨創性・新規性が明確にある研究の方法である。

つまり自由電子ガスモデルであるドルーデモデルで誘電関数が記述される金属を用いる従来の近接場顕微鏡では、表面モード (表面プラズモン) の条件である $\epsilon=-1$ となる領域は可視～近赤外域であるため、紫外域、赤外域への展開が行われていなかった。本研究では表面プラズモンポラリトンだけではなく、素励起としてフォノン及びエキシトンに注目し、表面フォノンポラリトン及びエキシトンポラリトンを新規に活用することで適応波長域の拡張をねらう。調和振動子モデルであるローレンツモデルで記述される誘電関数においても表面波の条件である $\epsilon=-1$ (表面フォノン) が実現可能であり、適切なプローブ材質の選択により表面フォノンポラリトンによる増強電場を発生させられる可能性がある。例えばドルーデモデルで表現されている銀とローレンツモデルで表現されているシリコン及びシリコンカーバイドの誘電関数の比較から明らかのように、銀では可視域にシリコンでは紫外域にシリコンカーバイドでは赤外域に $\epsilon=-1$ となる波長域が存在する。即ちこれらのポラリトンを融合的に活用したポラリトニック近接場顕微鏡の開発をねらいとする。いずれの波長域においても、申請者がこれまで開発してきた可視域での金属のプラズモンポラリトンによる近接場顕微鏡はその要素技術が他の波長域に応用できるものであることから、プラズモン増強効果の高効率化と再現性の向上も研究期間中での重要な開発項目であり、金属プローブのデザイン加工技術の確立を目指した。

4. 研究成果 (H21 年度)

ユニバーサル SPM コントローラを導入し、全く新規にチューニングフォークを用いた AFM を構築した。AFM 像の取得が可能な段階に来ているが、今後さらなるノイズ対策を必要とする。一方、分光システムとして、まず紫外域に関して、既設のピコ秒グリーンレー

ザーの2倍波(266nm)及び DUV アルゴンイオンレーザーを活用し、DUV ラマン分光顕微鏡を構築した。種々のアミノ酸、DNA、細胞などについてデータ取得・評価を行った。近赤外域に関しては、超短広帯域パルスレーザーを用いることで、非線形分光法(広帯域CARS)の実験を行い、オシレータのみで広帯域CARSを実現した。また、同レーザー光の振幅・偏光・位相をコントロールする光学系の設計・最適化を行った。これらの近赤外レーザー分光システムも今後、上記のSPMへの導入を行う。また、可視域に関しては、既存の近接場顕微鏡を用いることで、局所的に近接場領域で生じる温度上昇の効果がラマン分光などの近接場計測に及ぼす影響の評価を行った。具体的には、近接場金属プローブに光照射を行うと、有限要素法による計算から、照射強度に依存して、1000K程度までプローブ先端の温度が上昇することがわかり、実験的にも先端温度の評価を行いよい一致をみた。今後、この局所的な温度の効果を用いた、空間分解能の向上や近接場での電場増強効果への影響などを検討する。これらの検討は、既存の可視近接場顕微鏡を用いたものであるが、今後紫外域・近赤外～赤外などの波長域にも生かされるものである。一方、この熱源を用いた一つのアプローチとして、ナノ加工を提案し、カーボンナノチューブを局所的に切断できることを示した。本成果は論文としてアクセプトされるに至っている。

(H22年度)

これまで開発してきたチューニングフォーク方式のAFMに広帯域レーザーパルスを導入することで、広帯域コヒーレントアンチストークスラマン散乱(BBCARS)のシステムを構築した。広帯域レーザーパルスとしては、10fsのオシレータおよびフォトニック結晶ファイバ(PCF)による白色光の2者について同時開発した。DNAや液晶分子を評価サンプルとして用いることで、指紋領域の顕微BBCARSスペクトルを取得することに成功した。本成果は論文掲載された。さらにSPMと融合することで近接場BBCARSおよび非線形分光を開発中である。近接場非線形分光においては金属製近接場プローブ自身からの非線形発光が背景光となりSNRを制限することが考えられる。そこでBBCARSに時間分解検出を適応することでプローブパルスに遅延を与えることで、背景光とCARS信号の時間領域での分離を試みた。逆にこのような広帯域な非線形発光はナノサイズの新たな光源ともとらえることができるため、その発光を効率よく発生させるプローブの開発を目指し、種々のプローブについて非線形発光の比較を行った。DUVラマンにおいても同様にSPMへの融合に取り組んでいる。また、昨年度示した近接場プローブ先端での

局所的な温度制御を近接場ラマン測定に適用し、局所的な温度に依存してラマンスペクトルにシフトが現れることを確認した。本成果は論文としてアクセプトされるに至っている

さらに、金属プローブによる近接場分光全般において、金属プローブの光照射によるプラズモンポラリトンの高効率化は必須である。よって高効率プラズモン励起を行うために、励起レーザーの偏光制御を行った。偏光制御を行ったビームの集光スポットでの電場の偏光に関する知見を得るために、単一分子の蛍光イメージングを行った。本成果も論文掲載された。

(H23年度)

H22年度は近接場プローブ自身からの非線形発光を背景光ととらえ、分離除去する手法に注力したのに対し、今年度はこの非線形発光を積極的に検出感度の増幅に使う技術の探索を行った。これは、検出したい信号光に対し、プローブの非線形発光が極めて強い場合において、それら2者がコヒーレントに干渉することを利用し、即ち微弱な信号を増幅するというアイデアに基づく。そこで、高効率でこのプローブからの非線形発光を生じさせるように装置開発を行った。具体的には、ビームの偏光を位相偏光素子により広帯域光にも対応したラジアル偏光ビームを作成し、かつ種々の光学素子を通した後に高NA対物レンズで集光下スポットにおいて、フーリエ限界パルスとなるよう、液晶空間光変調器で広帯域光の位相を補正した。これにより、集光スポットにおいてほぼフーリエ限界パルスである、10fsのパルス幅を実現した。さらに、集光スポットにプローブを配置することで、高効率で非線形発光が発生することを確認した。その非線形発光の干渉オートコリレーションを測定することで、この非線形発光も10fs程度であることがわかった。つまり、ナノサイズかつ10fsという極限的時空間領域にフォトンを制御できた。また、オートコリレーションには別の干渉成分が微弱ながら重複して検出されており、こちらはプローブのプラズモン応答に関する情報を含んでいるものと考えられ、プラズモン寿命と電場増強度等に関する知見が得られるものと期待される。

また、可視～近赤外領域における、従来より開発してきたプラズモン増強にもとづく先端増強ラマン分光法においては、極めて大きな進展があった。つまり、近接場プローブの再現性の低さから、本手法の幅広い分析技術としてのポテンシャルがつぶされていたが、極めて簡便かつほぼ100%の再現性で先端増強効果を得られるプローブ開発技術を構築し、20nmの空間分解能でイメージングが行えることを示した。

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 17 件)

- 1) K. Furusawa, N. Hayazawa, T. Okamoto, T. Tanaka, and S. Kawata,
"Generation of broadband longitudinal fields for applications to ultrafast tip-enhanced near-field microscopy"
Optics Express, vol. 19, pp. 25328-25336 (2011).
- 2) A. Tarun, N. Hayazawa, H. Ishitobi, S. Kawata, M. Reiche, and O. Moutanabbir,
"Mapping the "Forbidden" Transverse-Optical Phonon in Single Strained Silicon (100) Nanowire"
Nano Letters, vol. 11, pp. 4780-4788 (2011).
- 3) O. Moutanabbir, A. Hähnel, M. Reiche, W. Erfurth, A. Tarun, N. Hayazawa, S. Kawata, F. Naumann, and M. Patzold,
"Strain Nano-Engineering: SSOI as a Playground"
The Electrochemical Society Transactions, vol. 35, pp. 43-50 (2011).
- 4) A. Tarun, N. Hayazawa, T. Yano, and S. Kawata,
"Tip heating-assisted Raman spectroscopy at elevated temperatures"
Journal of Raman Spectroscopy, vol. 42, pp. 992-997 (2011).
- 5) O. Moutanabbir, M. Reiche, A. Hähnel, W. Erfurth, M. Motohashi, A. Tarun, N. Hayazawa, S. Kawata, F. Naumann, and M. Patzold,
"Strain Stability in Nanoscale Patterned Strained Silicon-on-Insulator"
The Electrochemical Society Transactions, vol. 33, pp. 511-522 (2010).
- 6) O. Moutanabbir, M. Reiche, A. Hähnel, W. Erfurth, M. Motohashi, A. Tarun, N. Hayazawa, and S. Kawata,
"UV-Raman imaging of the in-plane strain in single ultrathin strained silicon-on-insulator patterned structure"
Applied Physics Letters, vol. 96, 233105 (2010).
- 7) Hidekazu Ishitobi, Issei Nakamura, Norihiko Hayazawa, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata,
"Orientational Imaging of Single Molecules by Using Azimuthal and Radial Polarizations"
The Journal of Physical Chemistry B. vol. 114, pp. 2565-2571 (2010).
- 8) Alvarado Tarun, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata,
"Site-Selective Cutting of Carbon Nanotubes by Laser Heated Silicon Tip"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49, 025003 (2010).
- 9) O. Moutanabbir, M. Reiche, A. Hähnel, W. Erfurth, U. Gösele, M. Motohashi, A. Tarun, N. Hayazawa, and S. Kawata,
"Nanoscale patterning-induced strain redistribution in ultrathin strained Si layer on oxide"
Nanotechnology, vol. 21, 134013 (2010).
- 10) Kentaro Furusawa, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata,
"Two-beam multiplexed CARS based on a broadband oscillator"
Journal of Raman Spectroscopy, vol. 41, 840 (2010).
- 11) N. Hayazawa, K. Furusawa, A. Taguchi, and S. Kawata,
"One photon and two photon excited fluorescence microscopy based on polarization-control: Applications to tip-enhanced microscopy"
Journal of Applied Physics, vol. 106, 113103 (2009).
- 12) Katsuyoshi Ikeda, Jun Sato, Norihiro Fujimoto, Norihiko Hayazawa, Satoshi Kawata, and Kohei Uosaki,
"Plasmonic enhancement of Raman scattering on non-SERS-active Platinum substrates"
Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, pp. 11816-11821 (2009).
- 13) Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Atsushi Taguchi, Hiroshi Abe, and Satoshi Kawata,
"Tip-enhanced two-photon excited fluorescence microscopy with a silicon tip"
Applied Physics Letters vol. 94, 193112 (2009).
- 14) N. Hayazawa, A. Tarun, A. Taguchi, and S. Kawata,
"Development of Tip-enhanced Near-field Optical Spectroscopy and Microscopy"
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, 08JA02 (2009).
- 15) A. Tarun, N. Hayazawa, and S. Kawata,
"Tip-enhanced Raman Spectroscopy for Nanoscale Strain Characterization"
Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 394, pp. 1775-1785 (2009).
- 16) A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi, and S. Kawata,
"Deep-UV tip-enhanced Raman scattering"
Journal of Raman Spectroscopy, vol. 40, pp. 1324-1330 (2009).
- 17) A. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, A. Tarun, and S. Kawata,
"Controlling the plasmon resonance wavelength"

in metal-coated probe using refractive index modification"
Optics Express, vol. 17, pp. 6509-6518 (2009).

〔学会発表〕(計 9 件) 招待講演のみ

1) 早澤紀彦[招待講演]

"近接場ラマンおよび非線形顕微分光の最新の成果"

"Recent progress in near-field Raman and nonlinear nanoscopy"

第 58 回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム「ラマン分光イメージングが拓く新しいサイエンスとテクノロジー」、神奈川、2011 年 3 月 26 日.

2) 早澤紀彦[招待講演]

"Tip-enhanced near-field spectroscopy & nanoscopy"

ナノサイエンス研究施設利用者交流会、埼玉、2011 年 3 月 1 日.

3) Norihiko Hayazawa [Invited]

"Development of tip-enhanced vibrational spectroscopy and microscopy"

2011 RIKEN-HYU Joint Conference (December 5, Seoul, Korea) (2011).

4) Norihiko Hayazawa [Invited]

"Tip-enhanced Raman spectroscopy of carbon & semiconductor nanomaterials"

Canada-Japan Nanotechnology Workshop (November 20-22, Waterloo, Canada) (2011).

5) Norihiko Hayazawa [Invited], Kentaro

Furusawa, and Satoshi Kawata,

"Towards Tip-enhanced Nonlinear Raman Spectroscopy and Nanoscopy"

The 41st Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics (PQE-2011), p. 131 (January 2-6, Snowbird Utah, USA) (2011).

6) 早澤紀彦[招待講演]

"近接場ラマン分光"

有機エレクトロニクス材料研究会 第 184 回研究会「微小・微量の解析技術」、要旨集 pp.11-19, 東京, 2010 年 10 月 29 日.

7) 早澤紀彦[招待講演]

"近接場ラマン分光"

日本分光学会第 45 回夏期セミナー「表面プラズモンを利用した高感度表面・界面分光の基礎原理と測定手法を学ぶ」、幕張、2009 年 9 月 1 日.

8) Norihiko Hayazawa [Invited]

"Introduction to Near-field NanoPhotonics Research"

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR MIKROSTRUKTURPHYSIK Seminar

(May 29, Halle, Germany) (2009). PDF

9) Norihiko Hayazawa [Invited], Kentaro Furusawa, Atsushi Taguchi, and Satoshi Kawata, "Tip-enhanced nonlinear spectroscopy and microscopy using a silicon tip"

8th European Conference on Nonlinear Spectroscopy and 28th European CARS Workshop, p. 38 (May25-27, Frascati, Rome, Italy) (2009).

〔図書〕(計 3 件)

1) N. Hayazawa and P. Verma, "Nano-analysis of materials using near-field Raman spectroscopy" in *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, Anant Narlikar Ed., Chapter 10, pp. 364-404 (Oxford University Press, 2010).

2) N. Hayazawa, T. Ichimura, K. Ikeda, and S. Kawata, "Biomolecular imaging by near-field nonlinear spectroscopy and microscopy" in *Biochemical application of nonlinear optical spectroscopy*, V. Yakovlev Ed., Chapter 10. pp. 239-271 (CRC Press 2009).

3) N. Hayazawa and A. Tarun, "Nano-scale Characterization and Spectroscopy of Strained Silicon" in *New Research on Nanocomposites*, Luis M. Krause and Jonas T. Walter Eds., Chapter 1, pp. 1-36 (Nova Science Publisher, Inc., New York, 2009).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

1) 田口敦清, 早澤紀彦, 河田聡
発明名称: 紫外近接場光学顕微鏡
出願人: 独立行政法人理化学研究所
種類番号: 特願2009-141244
出願日: 2009 年 6 月 12 日

○取得状況 (計 2 件)

1) 早澤紀彦、井上康志、河田聡
「散乱型近接場顕微鏡」
特願平 10-267418, 1998. 9. 5. 特開 2000-81383, 2000. 3. 21.
特許-4585053 (2010 年 9 月 10 日).
2) 河田聡、齊藤結花、早澤紀彦、井上康志、伊與木誠人
「散乱型近接場顕微鏡およびその測定方法」
特願 2004-272875, 2004. 9. 21. 特開 2006-90715, 2006. 4. 6.
特許-4498081 (2010 年 4 月 23 日) .

〔その他〕

<http://sites.google.com/site/hayazawa/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者

早澤 紀彦 (HAYAZAWA NORIHIKO)
独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォト
ニクス研究室・専任研究員
研究者番号：90392076