

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600014

研究課題名(和文) 高度に局在化したナノ光源による近接場光学顕微鏡の3Dイメージング

研究課題名(英文) Highly localized nano-light-source for 3D imaging by near-field optical microscopy

研究代表者

VERMA Prabhat (Verma, Prabhat)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：60362662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：テーパ型金属構造上でプラズモンを伝搬させ、先端で近接場光を発生させるプラズモンナノフォーカスは、近接場光学顕微鏡の分析能を大幅に向上し得る強力なツールである。入射光を探針先端に照射する必要がないため、入射光による散乱ノイズを除去することができる。また、プラズモンナノフォーカスは近接場光を探針先端に高度に局在化させるため、z方向の分解能も加えることによって、3Dイメージングの展開も見込める。本研究では、プラズモンナノフォーカスを近接場光学顕微鏡に応用するために、探針構造を最適化・作製した。また実際に、プラズモンナノフォーカスを用いた近接場光学ナノイメージングを実施した。

研究成果の概要(英文)：Plasmon nanofocusing, a phenomenon that plasmon propagates on a tapered metallic structure and create strong near-field light at the apex, can be a very powerful tool for near-field scanning optical microscopy. Such unique property enables to remove background scattering by incident laser. Also, the near-field light induced by plasmon nanofocusing is highly localized at the tip apex so that it can open a door for 3D near-field optical imaging by adding z dimension in imaging. In this research, in order to apply plasmon nanofocusing for near-field optical microscopy, we have optimized structure of metallic tip for plasmon nanofocusing, and fabricated it. Using fabricated tips, we have confirmed that they could induce plasmon nanofocusing. Finally, we performed optical nano-imaging with the fabricate tips through plasmon nanofocusing.

研究分野：ナノ分光学

キーワード：ナノプローブ 近接場顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近接場光学顕微鏡は、金属探針先端のプラズモン増強場を用いることによって、ナノスケールの空間分解能で光学分析を行える強力なツールである。しかしながら、通常は金属探針先端にレーザー照射してプラズモン増強場を生成するため、入射レーザー自身が多量の散乱ノイズを発生させる。また、この照射系ではプラズモン増強場の局在性が悪く、特にz方向は探針の動きに合わせてプラズモン増強場の強度が変化するため、z方向の分解能を議論することが困難であった。これらの課題を解決するための新規プラズモン増強場発生方法が求められていた。

2. 研究の目的

本研究は、プラズモンナノフォーカス現象を用いてプラズモン増強場を発生させ、それを近接場光学顕微鏡に応用することとする。プラズモンナノフォーカスとは、金属探針上でプラズモンを伝搬させ先端でプラズモン増強場を生成させる現象である。金属探針先端から離れた所でプラズモンを励起し、それを先端まで伝搬させることによって増強場を得るため、探針先端に直接入射レーザーを照射する必要がない。また、プラズモンナノフォーカスで生成する増強場は、探針の上下動に合わせて同じく上下に動くため、z方向にもイメージングの次元を増やした3Dイメージングの展開も見込めるユニークな手法である。

プラズモンナノフォーカスに適した金属探針の作製方法を確立し、近接場光学顕微鏡と融合させることによって、プラズモンナノフォーカス近接場光学顕微鏡の新たな展開・可能性を探る。

3. 研究の方法

以下の手順に沿って、研究を実施した。

(1) プラズモンナノフォーカスを誘起可能な金属探針作製法の確立

プラズモンナノフォーカスに有効な探針構造を見出すために、有限差分時間領域法(FDTD)を用いて様々な構造、金属の種類を検証した。次にシミュレーションで最適化した構造を、実際に作製した。プラズモンを伝搬させる金属を真空蒸着法によって塗布し、入射光とプラズモンをカップリングさせるプラズモンカップラを集束イオンビームによって作製した。

(2) 作製した金属探針でのプラズモンナノフォーカスの観察

作製した金属探針でプラズモンナノフォーカスが誘起可能かどうか検証した。プラズモンカップラにレーザーを照射し、探針先端を光学顕微鏡で観察した。またプラズモンナノフォーカスによる効果を調査するために、入射

偏光の依存性も調べた。

(3) プラズモンナノフォーカス近接場光学顕微鏡による光学ナノイメージング

プラズモンナノフォーカス用光学系を近接場光学顕微鏡に搭載し、作製した金属探針でプラズモンナノフォーカス接場光学イメージングを行った。ここでも入射偏光依存性を評価した。得られた光学像の空間分解能を評価した。

4. 研究成果

図1(a)にFDTD計算により最適化した金属探針構造の模式図を示す。四角錐状の酸化シリコンの片面に銀薄膜を作製し、その上にグレーティング構造を設けた。銀薄膜の膜厚は40 nm、グレーティング周期は780 nm、探針の頂角は28°である。図1(b)は、上記モデルを用いてFDTD計算で得られた金属探針近傍の電場強度分布である。入射光は642 nmを用いた。探針先端にプラズモンナノフォーカスによる高強度なプラズモン増強場を確認することができた。

図1(c)が計算モデルを基に作製した勤続探針の電子顕微鏡像である。市販のシリコンカンチレバー探針を電気炉にて1000°で30分水蒸気雰囲気気下で酸化した。その後、真空蒸着により四角錐形状の片面にのみ銀コートし、集束イオンビームでグレーティングを作製した。

尚、プラズモンを伝搬させる本技術では、

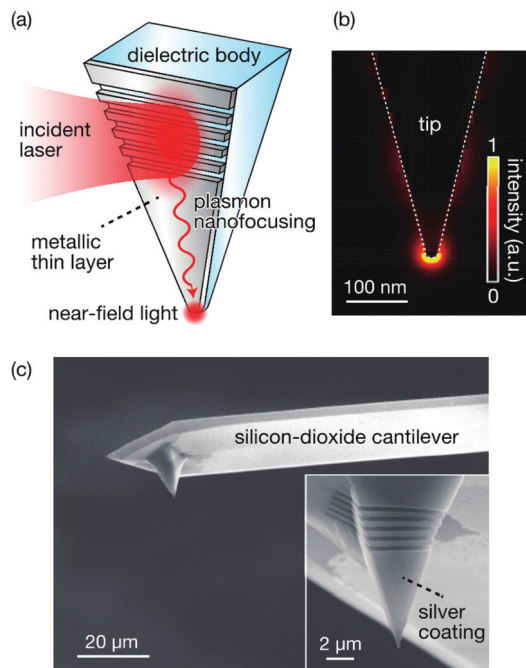


図 1. (a) プラズモンナノフォーカスに適した金属探針の模式図 (b) FDTDシミュレーションによって計算した金属探針近傍の電場強度分布 (c) 作製した金属探針の電子顕微鏡像

銀薄膜の表面荒さが極めて大きな影響を及ぼす。可能な限り伝搬ロスを低減するため、滑らかな銀薄膜の作製方法を検証した。図 2(a)は、表面荒さの蒸着角度依存性である。蒸着角度が蒸着面に対して垂直の時に、最も滑らかな銀薄膜を作製することができた。また、図 2(b)に示すように、蒸着速度を高くすればするほど滑らかになっていくことも見出した。蒸着速度 0.04 nm/s と 0.3 nm/s で成膜された銀薄膜の電子顕微鏡像を見ると(図 2(c))、蒸着速度が速い場合は原子レベルにフラットな結晶構造らしきものが生成されていることが判明した。また、原子間力顕微鏡で高さラインプロファイルを見ても表面荒さの違いは明らかである(図 2(d))。0.3 nm/s で 0.5 nm の表面荒さを達成することができた。2 nm 以下の表面荒さであれば十分なプラズモン伝搬効率を確保できるという報告があるため、プラズモンナノフォーカスに十分な滑らかさを得ることができた。

図 2(e)-(g)に各作製過程の探針の電子顕

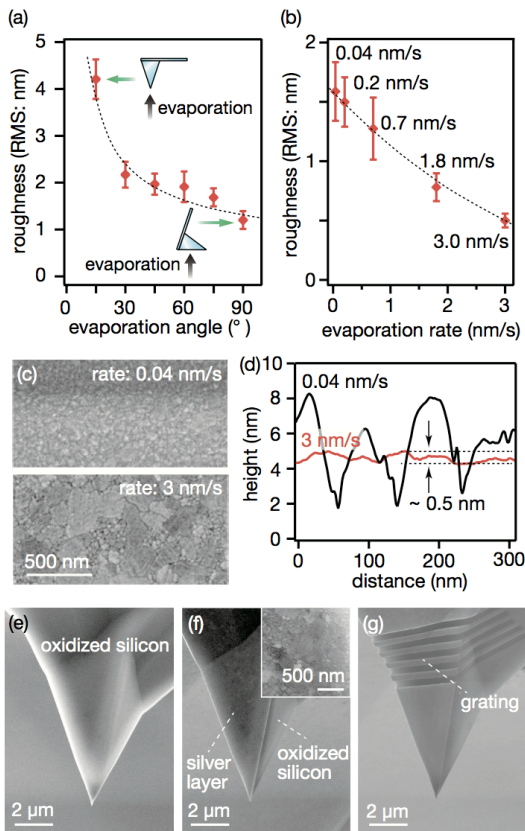


図 2. (a) 銀薄膜の表面荒さの蒸着角度依存性 (b) 銀薄膜の表面荒さの蒸着速度依存性 (c) 蒸着速度 0.04 nm/s と 0.3 nm/s で作製した銀薄膜の電子顕微鏡像 (d) 及び原子間力顕微鏡で得た高さラインプロファイル (e)酸化後の酸化シリコン探針 (f) 蒸着後の銀薄膜を有する探針 (g) 集束イオンビームでグレーティングを作製した探針

微鏡像を示す。それぞれ、(e)酸化後の酸化シリコン探針、(f)銀蒸着した探針、(g)グレーティングを集束イオンビームで作製し、完成した探針、である。

作製した金属探針で、プラズモンナノフォーカスが誘起可能かどうか検証した。グレーティングにレーザー(波長: 642 nm)を照射し、光学顕微鏡で観察した。図 3(a)に示すように、探針先端に輝点を確認することができた。これがプラズモンナノフォーカス由来の増強場で発生した散乱光であることを確認するために、輝点の強度の入射偏光依存性を測定した。図 3(b), (c)に示すように、入射偏光がグレーティングと平行になると、輝点強度が弱くなっていることが分かった。図 3(d)はさらに詳細に入射偏光依存性を調べたものである。これらの依存性から、輝点はプラズモンナノフォーカス由来であることが確認された。

また、FDTD 計算による構造の最適化と、作製の容易さのため、極めて高い再現性でプラズモンナノフォーカスを確認することができた。図 4 の例に示すように、再現性 100% でプラズモンナノフォーカスによる輝点を観察できた。

最後に、このプラズモンナノフォーカスを近接場光学顕微鏡へ応用した。図 5(a)は、本測定で用いた光学系である。グレーティングを照射するため、横照射系を構築した。この横照射系には光ファイバでレーザー光がガイドされており、アクチュエータにより高精度で xyz 方向に移動させることができる。この横照射系でグレーティングを照射し、プラズモン増強場を探針先端に発生させる。プラズモン増強場からのシグナルは、顕微鏡底部

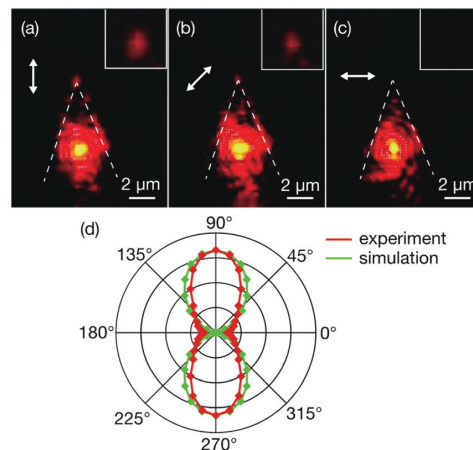


図 3. (a) 作製した金属探針の光学像。グレーティングにレーザー照射。入射偏光はグレーティングに対し垂直(白矢印)(b) (c) 入射偏光を徐々に変えていった時の光学像。(d) 探針先端の輝点の強度の入射偏光依存性。

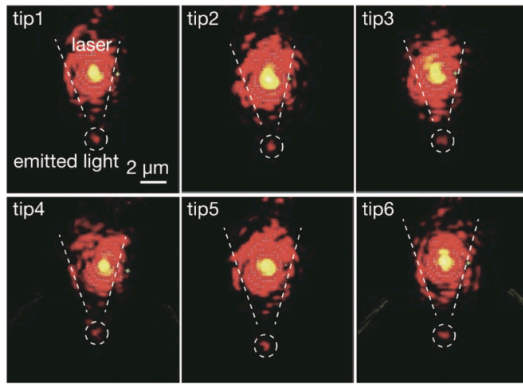


図 4. 作製した金属探針でプラズモンナノフォーカスを観察した例。高い再現性を実現

から検出した。グレーティングからの散乱ノイズをカットするために、ピンホールと空間マスクにより、探針先端とグレーティングを空間的に切り離した。本測定では、カーボンナノチューブ (CNTs) を試料として用いた。図 5(b) は、原子間力顕微鏡による CNTs の形状像である。この試料上を探針で走査しながら散乱光を検出することによって、近接場ナノイメージングを行った。図 5(c) に示すように、プラズモンナノフォーカスを用いて、CNT を空間分解能 30 nm で観察することに成功した。また、入射偏光をグレーティングと並行にすると CNTs は観察されなかった。これは、プラズモンナノフォーカスによる光学ナノイメージングの達成を示唆するものである。

プラズモンナノフォーカスを近接場光学顕微鏡観察に応用し、光学イメージングを行うことに成功した。これは、今後の高感度 3D イメージング技術開発への足掛かりとなる。

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 5 件)

1. R. Kato, Y. Saito, and P. Verma "Near-field absorption imaging by a Raman nano-light source", *RSC Adv.* **6**, 113139 (2016). (査読有)
2. T. Mino, Y. Saito, and P. Verma, "Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging", *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 041105 (2016). (査読有)
3. T. Umakoshi, Y. Saito, and P. Verma, "Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy", *Nanoscale* **8**, 5634 (2016). (査読有)
4. I. Maouli, A. Taguchi, Y. Saito, S. Kawata, and P. Verma, "Optical Antennas for

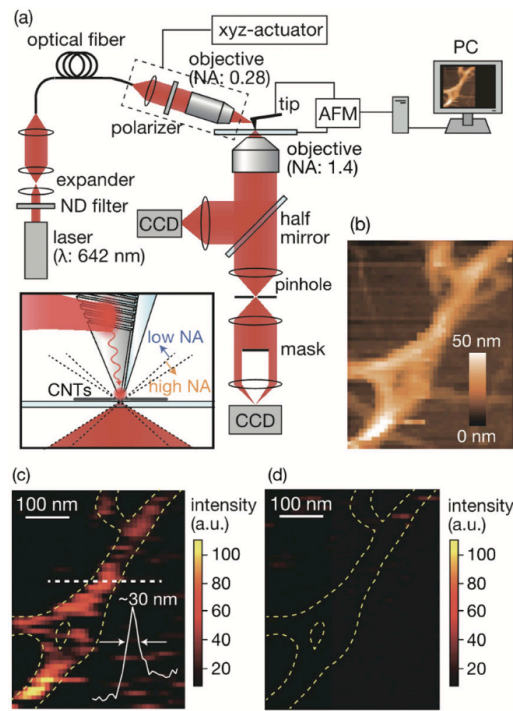


図 5. (a) プラズモンナノフォーカス近接場光学顕微鏡の光学系 (b) カーボンナノチューブ (CNTs) の原子間力顕微鏡像 (c), (d) CNTs のプラズモンナノフォーカスによるナノ散乱像。入射偏光はグレーティングに対し (c) 垂直と (d) 並行。

Tunable Enhancement in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Imaging", *Appl. Phys. Exp.* **8**, 032401 (2015).

5. T. Mino, Y. Saito, and P. Verma, "Quantitative Analysis of Polarization-Controlled Tip-Enhanced Raman Imaging Through the Evaluation of Tip Dipole", *ACS Nano* **8**, 10187 (2014).

[学会発表] (計 7 件)

1. P. Verma, et al., "Broadband Nano-Light-Source through Plasmon Nanofocusing for Background-Free NSOM and TERS Imaging", The 6th International Multidisciplinary Conference on Optofluidics, Beijing, China, July 24-27, 2016. [keynote talk]
2. P. Verma, "White Nano-light-source through Plasmon Nano-focusing for TERS", International Conference on Electronic Materials 2016, Singapore, July 4-8, 2016. [invited]
3. P. Verma, "Optical Imaging at the Nanometer Scale: Seeing What Light Cannot See", 5th International Conference

on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale - 3M-NANO 2015, Changchun, China, Oct. 5-9, 2015. [invited]

4. P. Verma, "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Seeing at nano-scale with visible light", Plasmonic Nanogaps and Circuits: KITPC Program, Beijing, China, Oct. 12-30, 2015. [keynote talk]
5. P. Verma, "Controlling Nano-antennas In Tip-enhanced Raman Spectroscopy", International Conference on Electronic Materials 2015, Singapore, June 28-July 3, 2015. [invited]
6. P. Verma, "Nanoscale optical investigation of electronic properties of carbon nanotubes", SPIE Photonics Asia 2014 - Plasmonics, Beijing, China, Oct. 8-11, 2014. [invited]
7. P. Verma, "Tip-Enhanced Raman Investigation of the Localization of Electronic Properties in Carbon Nanotubes", META'14, The 5th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Singapore, May 20-23, 2014. [invited]

[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

バルマ プラブハット (VERMA, Prabhat)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60362662