

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620018

研究課題名(和文)近接場ナノ反射分光顕微鏡の開発

研究課題名(英文)Development of near-field reflection microspectroscopy

研究代表者

井村 考平 (Imura, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80342632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルの空間分解能を実現する近接場光学顕微鏡は、ナノ物質の物性評価に有望であるが、不透明試料の測定に必要な反射分光計測は困難であった。本研究では、高精度な変調分光法を基礎とする新規測定手法を考案し、これを用いて近接場ナノ反射分光顕微鏡を開発した。金属ナノ構造体をテスト試料として、開発した顕微鏡の有効性を評価し顕微鏡がナノ物質の新たな評価手法となること、また従来法との組み合わせにより、ナノ物質の特性理解の深化に大いに貢献することを明らかにした。本手法は、従来法と比べてより多くの試料の観測を可能とする汎用性の高い手法であり、今後一般的な分析手段へと発展していくことが大いに期待される。

研究成果の概要(英文)：Near-field optical microscope achieves a nanometer spatial resolution, and is of great use for studying optical properties of nanomaterials. However, the method is not fully compatible to conventional spectroscopic methods. For example, near-field reflection spectroscopy was not established because of large background light with respect to a tiny near-field signal. We proposed to extract near-field signal from the observed reflection by using phase-stepping technique. We developed near-field reflection microscope and applied it to study optical properties of a silver nanoplate. The microscope improves the signal to noise greatly and enables to recover a tiny signal from observed reflected light. Near-field reflection image of the plate shows periodic spatial oscillations attributable to plasmon modes. The microscope enables to study nanostructures not only on the transparent substrate but also on the opaque substrate, and has a great potential as a general analytical tool.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ分光法 反射分光法 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルの空間分解能を実現する近接場光学顕微鏡の開発により、ナノ物質の実空間での分光評価が可能となっている。例えば、近接場光学顕微鏡を用いた蛍光観察により、有機分子会合体における分子の配向構造と励起状態のエネルギー構造の相関の究明が可能となった。また、近接場透過顕微分光により、広いスペクトル領域の分光特性の評価が可能となり、ナノ構造体の共鳴エネルギーとその空間特性を明らかにすることが可能となった。このように、近接場光学顕微鏡は、ナノ物質の特性理解において極めて強力なツールである一方で、未だに分光スペクトル観察においてさまざまな制約が存在する。例えば、厚みのある試料を用いた測定では、試料表面と試料内部の情報が重畳するために表面選択的な分光評価が困難である。また、シリコンなどの不透明基板上の試料では、透過光が計測できないために吸収分光評価が困難である問題がある。一般に、これらの試料観察においては、反射分光測定が有効であるが、研究開始当初は、光照明法や幾何的な制約から近接場光学顕微鏡では試料からの反射光のみを選択的に分光検出することが困難であった。

2. 研究の目的

開口型近接場光学顕微鏡では、近接場プローブ開口から試料を照射し透過光を測定する (I) モード、対物レンズで集光して試料を照明し試料表面の光を近接場プローブ開口より検出する (C) モード、近接場プローブ開口から試料を照射し再び試料表面の光をプローブで検出する (IC) モードがある。ICモードは、原理的には反射測定に拡張可能であり不透明試料の測定に有望である。しかしプローブからの反射光が試料からの微弱な反射光と重畳する問題の回避が困難であった。本研究では、この問題点を解決する方法として、近接場プローブ先端と試料表面の距離 (位相シフト) と検出とを同期させてスペクトル測定を行うことを考案し、この手法を用いて近接場ナノ反射分光顕微鏡を開発することを目的とした。また、不透明基板上の試料や厚みのある試料の分光評価と理論計算との比較を行い、開発した手法の有効性と汎用性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

近接場ナノ反射分光顕微鏡を実現する上で重要な要素は、試料表面と近接場プローブ先端の間の距離制御 (変調) 法の高度化と変調信号に位相同期させたスペクトル測定法の構築である。前者は、高速デジタル制御系の導入により、また後者は、同期信号の安定化とマルチチャンネルスペクトル測定装置の機器制御により実現することを計画した。新しい制御系の導入により、測定スピードの向上と装置の安定性向上も同時に達成する

ことを計画した。さらに、位相シフト変調分光測定法および光学配置の工夫とスペクトル解析手法の導入により、背景ノイズの影響を大幅に軽減することとした。本研究では、平成 26 年度中に、装置開発と測定法の改善を行い、近接場ナノ反射分光測定装置を完成する計画とした。平成 27 年度は、装置の性能評価と幾つかの特異な光学特性を示すナノ物質系への適用を行い、新たに開発した手法の有効性と汎用性を評価する計画とした。

本研究では、現有の開口型近接場光学顕微鏡とスペクトルシフト測定法とを組み合わせ、ナノ分光反射顕微鏡を開発することを目標とした。開発するシステムと信号特性の模式図を図 1 に示す。試料は、近接場プローブ開口部より照射し、反射光を同じく近接場プローブによりピックアップする。これを CCD 検出器搭載の分光システムでスペクトルとして検出する。検出される反射光には、試料からの反射光 (I_{sig}) に加えて、プローブ近傍で反射される光 (I_{bgd}) がバックグラウンドとして存在する。試料からの反射光は、試料-プローブ間の距離 (ΔR) に依存する (図 2)。したがって、この距離を変調させることで信

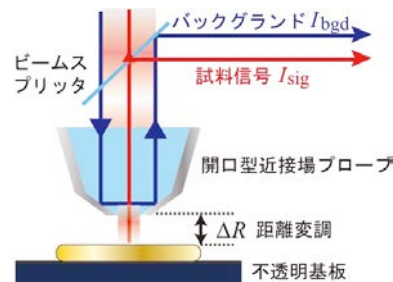


図 1. 近接場反射分光装置 (中心部) の模式図.

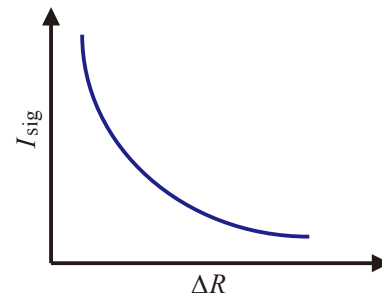


図 2. 試料信号の近接場プローブ-試料距離依存性 (模式図).

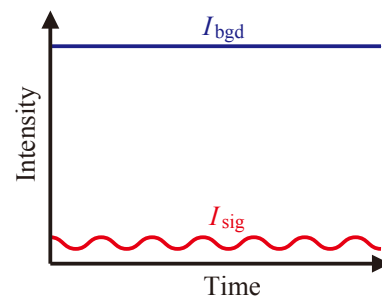


図 3. 試料信号とバックグラウンドの時間挙動 (模式図).

号光に変調をかけることが可能となる(図3)。変調信号光とバックグラウンドは同時に検出されるが、後述の位相シフトスペクトル測定法を用いることで、試料由来の反射信号を選択的に得ることができる。スペクトル解析によりアーティファクトの影響を軽減しつつ、試料および基板上での強度スペクトルの比較から試料の純反射スペクトルを得ることができる。本装置の開発において鍵となるのは、距離制御系の開発とこれと同期した位相シフトスペクトル測定法の構築である。以下では、これらの詳細について述べる。

従来の近接場イメージシステムでは、走査点ごとにスペクトル測定が可能である。しかし、試料とプローブ間の距離がアナログ回路により一定距離に保たれるよう閉回路制御されているために、距離変調を自在に行うことができない。そこで、本研究では、距離制御にデジタル制御を導入することにより、走査点ごとに距離を自在に制御し、位相シフト測定によるスペクトル取得を行うこととした。閉回路制御に要求される時間応答は1 ms程度であり、新たに開発するシステムを安定に動作させるためには、その1/10(100 μs)程度の信号サンプリングが必要である。パツ

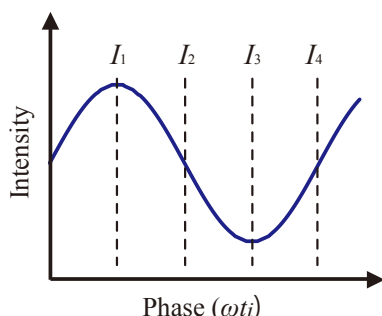
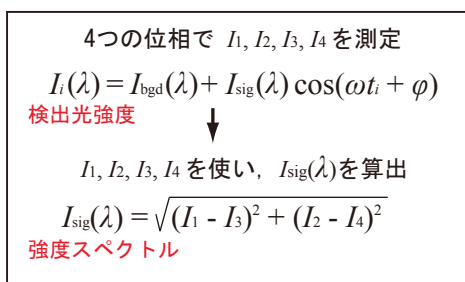


図4. 測定位相(時間)と測定信号の関係の模式図.



位相スペクトルシフト法による強度スペクトル復調の概要.

クグラウンドとなる反射光の軽減が、本研究の成否を左右する。しかし近接場プローブ開口近傍で発生する反射光は、光学系の工夫による軽減が困難である。この反射成分を抑制するために、位相シフトによる変調スペクトル測定法が有効でありこれを導入することとした。

試料の信号光は、距離制御により変調される。距離制御とスペクトル測定を同期させることで、特定位相でのスペクトル測定が可能となる。例えば、4つの異なる位相でスペク

トル測定 (I_1, I_2, I_3, I_4) を行い、それらを用いたスペクトル解析(図4)から信号光のみの強度スペクトル ($I_{\text{sig}}(\lambda)$) を得ることができる。

4. 研究成果

近接場ナノ反射分光顕微鏡を実現する上で重要な要素は、試料表面—近接場プローブ先端間の距離制御(変調)法の高度化と変調信号に位相同期させたスペクトル測定法の構築である。前者を高速デジタル制御系の導入により、また後者を同期信号の安定化とマルチチャンネルスペクトル測定装置の機器制御により実現した。前者では、デジタル制御系の導入により、制御スピードを300 Hzから数kHz程度に向上することに成功した。加えて、これにより走査スピードの向上にも成功した。また、後者の測定に不可欠となる距離制御機構の高度化にも成功した。

当初計画通り平成26年度中に装置を試作し、金属ナノ構造の反射測定を行った。その結果、金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴に特徴的な分光スペクトルを観測することに成功した。一方で、距離制御の高精度化や測定時間の短縮など多数改良すべき点があることが明らかとなった。例えば、試料上でのスペクトル測定の際に、プローブ—試料間の距離制御機構を一時的に解除し距離を変化させ保持する必要があるが、スペクトル測定時間中にプローブ先端と試料表面間の距離がわずかであるがドリフトする問題が生じることが明かからとなった。この主な原因として、試料の走査ステージに使われている駆動用ピエゾ素子のクリーピング現象が考えられ、これを回避する方法として、ステージの閉回路制御を利用することとした。この方式では、試料の走査スピードを低下させる必要があるが、スペクトル測定条件を改良することでその影響を最小限にとどめるように工夫することとした。

平成27年度は、装置性能の向上とナノ物質系への適用を目標とした。特に、前年度までに課題となっていた、閉回路方式のピエゾステージの導入を行いその検証を行った。開発した顕微鏡の有効性を検証するために、金属ナノ構造体をテスト試料として近接場反射分光測定を行った。観察された近接場反射イメージには、金属ナノ構造の励起モードに起因する振動構造が明瞭に観測された。また、

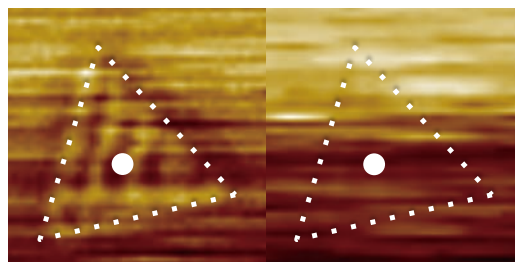


図5. 銀ナノトライアングルの近接場反射像。(a)従来法、(b)開発した手法。破線：粒子概形。イメージサイズ：1.2×1.2 μm.

その波長依存性を観測することにも成功した。以上のとおり、測定手法の有効性が確認されたことから、その成果を特許として申請した。

開発した装置を用いて測定した三角形銀ナノプレートの近接場反射イメージ（観測波長 630 nm）を図 5 (a) に示す。図 5 (b) は、従来法による近接場反射イメージである。破線はプレートの概形を示す。図から、新手法で可視化した反射像には、プレート面内の空間において周期的に振動する構造が明瞭に観測されることが分かる。一方で、図 5 (b) には振動構造が観測されない。これは試料からの微弱な信号がバックグラウンド信号の揺らぎに埋もれてしまうためである。図 6 に、

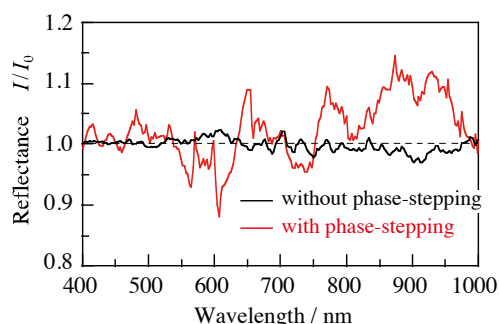


図 6. 銀ナノトライアングル（図 5 中央部白丸）で測定した近接場反射分光スペクトル。黒線：従来法，赤線：開発した手法。

プレート中央部（図 5 白丸）において測定した近接場反射スペクトルを示す。ここで反射率 I/I_0 は、ガラス基板上的の反射光強度 I_0 とプレート中央部の反射光強度 I との比である。図から、本研究で開発した方法で観測したスペクトルには、従来法のスペクトルには観測されないピークが複数観測されることが分かる。電磁気学シミュレーション計算の結果は、実験結果と定性的に一致する。このことから、観測された共鳴ピークは金属ナノ構造に励起される素励起、また、共鳴波長において可視化される反射像の空間構造は、プラズモンの空間モードに帰属される。以上の結果は、開発した装置がナノ構造体の近接場反射分光測定に有効であることを示す。

さらに、同一試料に対して近接場透過測定も行い、これを反射イメージと比較したところ、これら両者のイメージの空間特性に幾つかの違いがあることが明らかとなった。例えば、銀ナノプレート（一辺の長さ 800 nm、厚み 20 nm）を対象とした研究では、波長 870 nm で可視化した像は、反射像において信号が像増大するのに対し、透過像では減少する、つまり反射像と透過像でコントラストが反転することが明らかとなった。一方、波長 1020 nm において可視化した像では、興味深いことに両方のイメージにおいて信号光が減少することが明らかとなった。つまり長波長側では吸収に比べて散乱が優勢であるのに対し、短波長側では逆に散乱に比べて吸収が優勢であることがわかった。反射測定と透過測

定では、光の散乱と吸収に関して相補的な知見が得られ、両者の比較から、従来手法では得ることができなかった、より詳細な分光特性が得られる。これによりプラズモンの理解を深化させることが可能である。

以上のとおり、本研究で開発した反射分光顕微鏡は、ナノ物質のイメージング手法の新たな手法となるだけでなく、従来手法との組み合わせにより、ナノ物質の特性理解の深化に大いに貢献することを明らかにした。開発した近接場反射分光顕微鏡は、不透明基板上の試料観察を可能とすることから、従来法と比べてより多くの試料を観測対象とすることができる汎用性の高い手法である。今後一般的な分析手段へと発展していくことが大いに期待され、当初の研究目標以上の成果を達成した。

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 2 件）

- ① K. Imaeda, K. Imura, “Dye-assisted visualization of plasmon modes excited in single gold nanoplates”, *Chem. Phys. Lett.* **646**, 179-184 (2016). (査読あり)
- ② T. Uchida, Y. Ichikawa, K. Imura, “Optical Properties and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Hexagonally Arranged Gold Nanoparticle Trimer”, *Chem. Phys. Lett.* **638**, 253-257 (2015). (査読あり)

〔学会発表〕（計 7 件）

- ① 溝端秀聡, 井村考平, 近接場反射分光法の開発と金属ナノ構造体の分光特性の究明, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 20 日, 東京.
- ② 溝端秀聡, 今枝佳祐, 井村考平, 近接場イメージング手法の拡張と金属ナノ構造の励起空間モードの可視化, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 17 日, 東京
- ③ 井村考平, 近接場分光法によるプラズモンの研究, 分子科学シンポジウム, 2015 年 5 月 29 日, 岡崎, 愛知
- ④ Kohei Imura, “Spatio and temporal properties of plasmons revealed by advanced imaging techniques”, 日本化学会春季年会アジアシンポジウム, 2015 年 3 月 27 日, 船橋, 千葉
- ⑤ 香村惟夫, 井村考平, 共焦点顕微鏡とカソードルミネッセンス顕微鏡を用いた酸化亜鉛ナノ構造体の光学特性に関する研究, 日本化学会春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 船橋, 千葉
- ⑥ 西角友維, 溝端秀聡, 井村考平, 金ナノ粒子薄膜の作製とそのプラズモン誘起光化学過程への応用, 日本化学会春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 船橋, 千葉
- ⑦ 溝端秀聡・上野貢生・三澤弘明・岡本裕

巳・井村考平, 相補的金属ナノ構造における近接場分光特性の究明: 可視域におけるバビネの原理の検証, 第75回応用物理学会秋期学術講演会, 2014年9月17日, 札幌, 北海道

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

名称: 近接場分光装置

発明者: 井村考平, 溝端秀聡

権利者: 井村考平, 溝端秀聡

種類: 特許

番号: 2015-184145

出願年月日: 2015年9月17日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.waseda.ac.jp/imura/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井村考平 (IMURA, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 80342632