

紫外ナノ顕微鏡の開発

独立行政法人理化学研究所

田口 敦清

1. はじめに

波長が200nmから300nmの深紫外光は、フォトンエネルギーが分子の電子遷移準位に相当し、ラマン散乱や吸収分光など分光技術やイメージングにおいて有用な波長域である。この紫外光を用いて、ナノスケールの空間分解能で分子や半導体材料をイメージングし分析することを目的として、紫外ナノ顕微鏡の開発を進めている。

ナノの空間分解能を実現するためには、光をナノスケールの極限空間内に局在化させる必要がある。本研究では、金属アルミニウムを用いてナノプローブを作製し (Taguchi, J Raman Spectrosc, 40, 1324, 2009)、紫外プラズモンによる先端増強局在電場を用いて試料を局所励起し、紫外光学応答の空間分布を画像化する。

2. 高増強度紫外プラズモンプローブの設計

プローブの先端増強電場は、先端のアルミニウムナノ構造に強く依存する。プローブの構造として、石英プローブ先端にアルミニウムのナノ粒子 (直径60nm) が付着した粒子プローブと、中実のアルミニウムを先鋭化したコーンプローブ (先端径20nm) とについて、3D-FDTD計算を用いて、プローブ先端の電場増強効果を検討した (図1)。粒子プローブの先端に波長257nmの光を集光した時には、プローブ先端に強い電場の局在が生じた (図1 (A))。これに対して、中実のアルミニウムワイヤでは、電場の先端増強効果がほとんど得られなかった (図1 (B))。粒子プローブでは、ナノ粒子がナノサイズのキャビティとして働き、強い増強が得られると解釈できる。これら2つのプローブ先端における電場スペクトル (入射光スペクトルで規格化) を図1 (C)に示す。粒子プローブでは、波長200nmから400nmまでのブロードな範囲で、電場の増強が得られている。それに対して、中実プローブでは計算したスペクトル範囲で増強効果が得られなかった。以上の結果から、先端にナノ粒子を有する構造を作製することが、深紫外で強い増強を得るために重要であることが分かった。

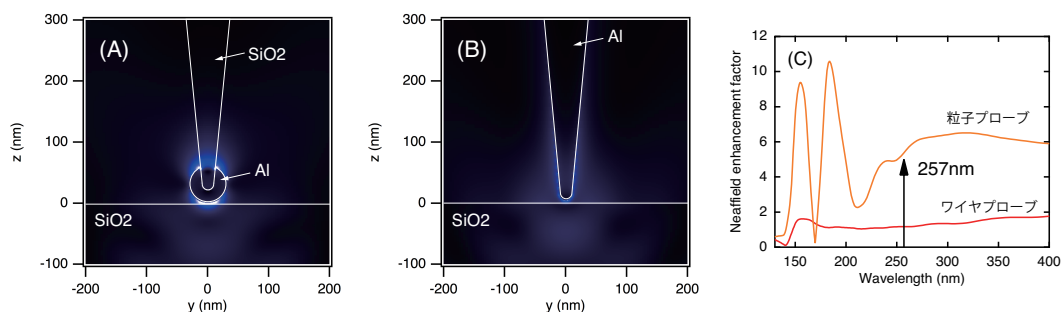


図1 : アルミニウム粒子プローブ (先端のAl粒子の直径は60nm) (A)とコーンプローブ (先端径20nm) (B)に波長257nmの光を集光した時の電場分布。(C) 粒子プローブとコーンプローブの電場増強スペクトルの比較。SiO₂基板下方より集光ラジアル偏光ビーム (NA1.35) で励起した。

3. アルミニウムナノプローブの作製

先端にアルミニウムナノ粒子をもつアルミニウムプローブを作製した。フッ酸エッチングを用いて先鋭化した石英ファイバーの先端に、アルミニウムを真空蒸着した。アルミニウムの真空蒸着では、アルミニウムはスムーズな薄膜になりやすい。そこで、蒸着速度を遅く設定し、蒸着量を少なくした。その結果、先端に直径60nm程度のアルミニウム粒子がグレイン化したプローブを作製することができた(図2)。

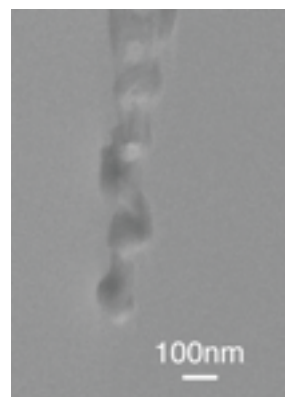


図2. 作製したアルミニウムプローブのSEM画像。

4. アルミニウムナノ粒子の紫外プラズモンの確認

直径が数10nmの大きさのアルミニウム粒子が、深紫外プラズモン共鳴を持つことを確認した。アルミニウムプローブ先端のプラズモン共鳴を直接測定するのは容易ではないため、石英基板上にアルミニウムナノ粒子アレイを作製し、その消光スペクトルを測定した(Taguchi, Appl Phys Lett, 101, 081110, 2012)(図3)。アルミニウムナノ粒子のサイズを精密に制御するために、基板上にポリスチレン球を六方最密に自己集積させた後、電子レンジで加熱することで、ポリスチレン球同士の間隙を減少させた。次に、この間隙の減少したポリスチレン球をマスクとして用いて、アルミニウムを蒸着した後、ポリスチレン球を除去することで、直径が80nmから50nmのアルミニウムナノ粒子を作製した(図3右のSEM画像)。消光スペクトルは、サイズに応じて、波長が270nmから340nmの間で明瞭なピークを示した。SEM画像から測定したアルミニウムナノ粒子の寸法に基づいて、FDTD計算によりアルミニウムの消光スペクトルを計算した結果(図中点線)、実験で得られたピークと良く一致した。このことから、測定された消光ピークはプラズモン共鳴に由来していることを確認した。

5. 最後に

本研究では、アルミニウムプローブの構造を設計し、実際にプローブを作製した。また、アルミニウムナノ粒子が紫外プラズモン共鳴を示すことを実験的に確認した。本研究で得られた成果を元に、今後プローブ制御システムと組み合わせ、ナノイメージングに取り組んでいく。

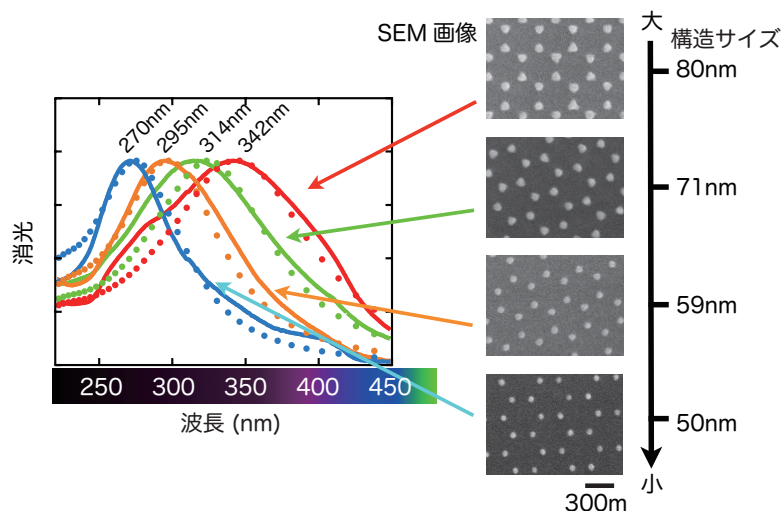


図3. アルミニウムナノ粒子の局在共鳴プラズモン。左図実線、測定された消光スペクトル。左図点線はFDTD計算による再現。右は作製したアルミニウムナノ構造のSEM画像。