

プラズモン増強場を用いたナノスケール光加工技術の開発

東京工業大学 物質理工学院
助教 矢野 隆章
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016213)

キーワード：表面プラズモン，ナノ光加工

1. 研究の目的と背景

PET ボトルの成型など、プラスチック業界の多くのプロセスにおいて、プロセスの最適化を目的に赤外線レーザーを用いた光熱加工技術が用いられている。しかしながら、光の回折限界によってその加工分解能は数 μm 程度に制限されており、ナノスケールの加工成形が困難な状況にある。加工分解能を向上させる一策として、波長が短い紫外光・可視光レーザーを用いることが検討されているが、赤外光程高効率な発熱効果が得られないことに加えて、加工分解能も高々サブミクロン程度であり、ナノデバイスの作製には適していないのが現状である。一方、申請者は 2011 年にナノサイズに先鋭化したプローブに可視光を照射するとプローブ先端の温度が数百度程度まで容易に上昇することを見出した。そこで本研究では、この光加熱プローブを用いると従来の光熱加工分解能を遙かに凌ぐ 10nm の加工分解能でプラスチック成型が可能であると考え、ナノデバイスの作製に資する新奇な光熱加工技術を提案するに至った。

本研究の目的は、金属ナノプローブ探針の温度を光照射によって制御する手法を開発し、その発熱プローブ探針を用いてナノスケールで熱加工（プラスチック成形、切削）する技術を確認することである。さらに、熱加工と同時に加熱試料の物性変化（組成変化、残留応力、成形度など）を in-situ かつナノスケールでレーザー分光分析することを可能とする¹⁻²⁾。これにより、高加工分解能と高分析能を兼ね揃えた新奇なナノスケール熱加工技術を確認する。加熱・温度測定・加熱加工物質の化学分析の全てを『光』によって実現する本技術は、ヒーターや温度センサーを必要とする従来の熱加工技術と比べて低エネルギーかつ高パフォーマンス（高加工分解能）を実現できるため、幅広い応用が期待される。

2. 実験方法と結果

2.1 実験装置の概要

金属ナノプローブ探針先端に表面プラズモン誘起熱

を生成し、その温度をラマン計測するためのシステムを構築した。具体的には、表面プラズモンポラリトンを誘起するためのレーザー入射光学系およびラマン散乱を検出するための検出光学系を設計・作製し、探針制御用の原子間力顕微鏡に組み込んだ。励起レーザー

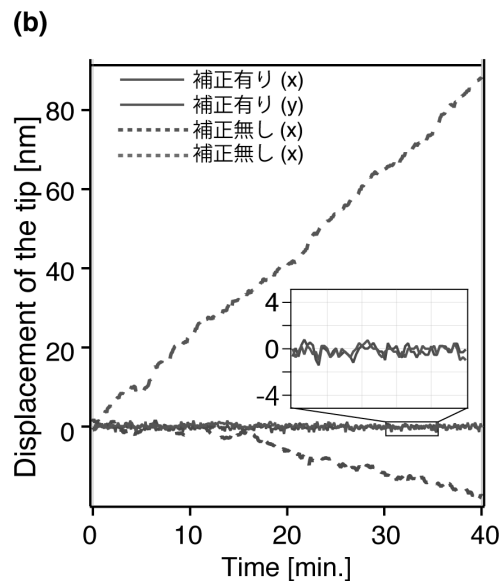
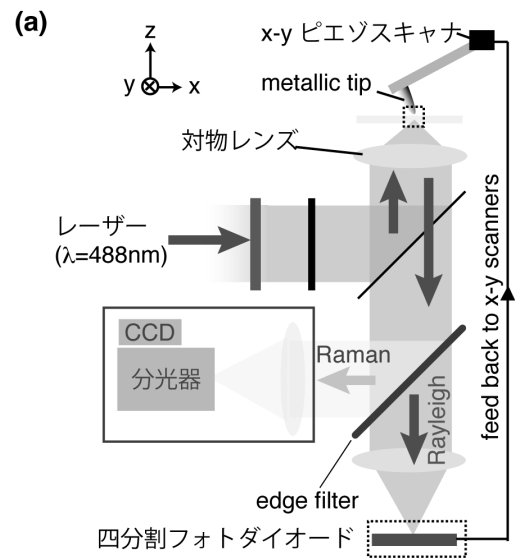


図 1. (a) ナノプローブ探針の熱ドリフト検出・補正機構，(b) 熱ドリフト検出・補正結果

光を試料下側の対物レンズによって、試料表面に集光し、その焦点スポット内に探針の先端が入るように位置合わせした。金属探針構造の偏光特性を考慮して、チップ構造に対して最も強い増強が得られる偏光成分が強い位置に探針位置を合わせる必要があった。しかし、光学顕微鏡（透過顕微鏡）では、焦点スポット内の探針先端の位置を観察することができない。このため、焦点スポット内での探針先端の位置を知るための工夫が必要となった。そこで、探針先端からのファーフィールド散乱光を検出しながら、焦点スポット付近で探針を走査し、散乱光が最も強くなる場所に探針を固定した。この方法では、チップによる増強効果が得られるときに、ファーフィールドへの散乱光も強くなることを前提としている。

さらに、レーリー散乱を利用して探針位置の熱ドリフトを検出・補正する機構を開発した。図1 (a) に示すように、金属探針先端で増強されたレーリー散乱光をエッジフィルターによってラマン散乱光と分離し、四分割フォトダイオードの中心に集光した。探針先端位置が試料面内で変化すると受光面内での集光位置が変化し、四分割フォトダイオードの差分信号を測定することによって探針先端位置の変位を検出した。その結果、図1 (b) 点線に示すように、探針位置は1分で5nm程度面内方向にドリフトすることがわかり、この熱ドリフトが原因で生体分子のラマンスペクトルが経時的に減少し消滅することがわかった。さらに、光学的に検出したドリフトを、探針位置を制御するスキヤナ素子にフィードバックし、探針のドリフトを実時間で補正する機構を開発した。その結果、図1 (b) 実線に示すように、探針のドリフトが抑制され、オングストロームスケールで探針を試料上に長時間保持された。これにより、生体分子のラマン散乱を安定的に長時間測定することが可能となり、単一生体分子のラマンスペクトルのダイナミクスを測定することが可能となった。さらに、ガルバノミラーを用いたレーザー光走査機構を導入することによって、より安定的に金属ナノ探針下にレーザー光を集光照射することが可能となった。

レーザー光を銀探針に照射した時の探針先端の温度を有限要素法によって解析した。波長 532nm のレーザー光を用いることを想定し、強度 10mW の平面波を先端径が 40nm の銀探針に入射した時の探針先端の温度を

計算したところ、先端の温度は 800K 程度まで上昇することがわかった。また、同じレーザー強度であっても、レーザー光の波長が異なることもわかった。これは金属探針先端に誘起される局在表面プラズモンポラリトンの電場増強効果に起因する。電場増強度が大きいほどジュール熱が大きく、短針先端の温度も増大した。さらに、レーザー光強度によって探針先端の温度を室温から 800K までの高温まで幅広くチューニングできることも示され、探針下の試料に印加する熱温度を掃引することができることがわかった。

また、金属ナノギャップを用いて電場増強度を増大させることによって、50μW 程度の微小入射光強度でも数百オーダーの光誘起熱を発生させることができることを示した。図1 に示すように、5nm のギャップ間隔を有する金ナノ粒子に 632nm (He-Ne レーザーの利用を想定) 励起光をギャップ軸に対して平行に入射すると、ギャップ間に電場が局在し、金ナノ粒子の温度上昇が増強することがわかった。とくに、ギャップの間隔を狭め、ナノ粒子のサイズを大きくすると温度も 100°C 以上に上昇することが示された。

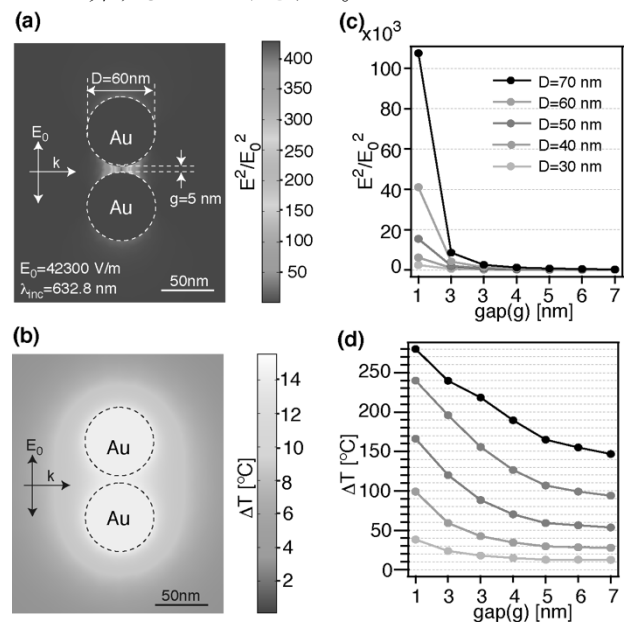


図2: 金ナノ粒子間に 632nm の波長の光を入射した時に発生する (a) 電場分布図と (b) 温度分布図。ギャップ間隔および粒子径を変化させた時の (c) 電場増強度と (d) 光誘起熱温度

金属基板と金属ナノ探針間にカーボンナノチューブ(直径 1nm 程度)を配し、カーボンナノチューブの探針増強ラマン散乱光を測定することによって探針に接触した試料(カーボンナノチューブ)の温度測定を試みた。この実験ではカーボンナノチューブの RBM(Ring Breathing Mode)と呼ばれる低波数振動($<100\text{cm}^{-1}$)の振動モードに着目し、RBM のストークス成分とアンチストークス成分の強度比を測定することによって温度を決定した(図 3a)。ラジアル偏光のレーザー光を高 NA の対物レンズで集光照射した際に、レーザー光の入射強度が $25\mu\text{W}$ の時は、温度上昇は 27°C と見積もられた。一方、入射強度を $50\mu\text{W}$ に増加させると、アンチストークス成分の強度割合が増大し、温度は 81.3°C と見積もられた。これにより、レーザー光の強度を制御すること

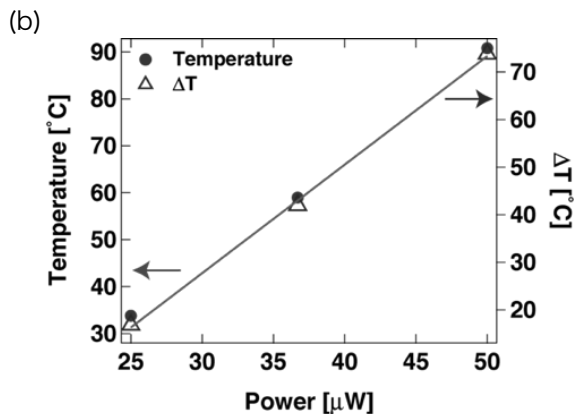
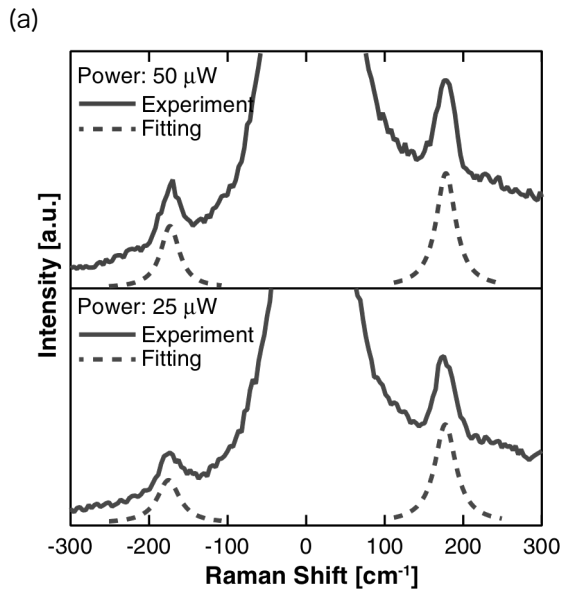


図 3. (a) 入射レーザー強度を変えた時のストークス・アンチストークスラマンスペクトル, (b) 試料(ナノチューブ)温度の入射光強度依存性

によって、温度制御も可能であることが実験的に示された(図 3b)。

上記で構築したナノスケール・熱分光装置を用いてポリマー薄膜の熱物性分析を行った。10 nm 程度の膜厚のポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA: polymethyl methacrylate) をカバーガラス上にスピコートしてポリマー薄膜を形成し、銀をコートしたシリコン探針を薄膜上に接触させて 532nm のレーザー光強度を掃引しながら、探針下のポリマー薄膜からの探針増強ラマン散乱を測定した。この測定と同時に、シリコン探針からのラマン散乱の振動数変化から探針先端の温度を見積もった。その結果、探針の温度上昇(すなわち入射レーザー光強度の増加)に従って PMMA の探針増強ラマン散乱の強度が単調に変化したが、バルクのガラス転移温度(100°C)よりも 10°C 程低い 90°C 付近からその変化率が変化した。これは 90°C 付近においてガラス転移が起こったことを示している。PMMA 膜上の探針の位置を 100nm 程度変えて同様の測定を行ったところ、ガラス転移温度は 5°C 程度異なることがわかった。これにより、回折限界を超えたナノスケールの空間分解能でガラス転移温度を分析できることが示された。

さらに、レーザーを照射した金属探針用いて 100°C (ガラス転移温度)以上で局所加熱した試料表面を原子間力顕微鏡で観察したところ、 40nm 程度のドット構造が形成されていることがわかった。入射するレーザー光の強度を強めながら、すなわち探針先端の温度を上昇させながら同様の測定を行ったところ、ドットのサ

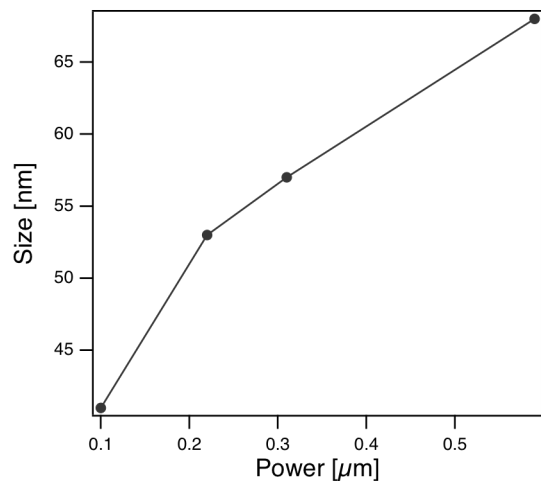


図 4. 熱加工サイズの入射光強度依存性

イズ（直径）が温度上昇に伴い増大することがわかった（図4）。これにより、入射レーザー光強度によって、熱加工分解能を制御できることが示された。

参考文献

- 1) M. Mochiduki, G. Lkhamsuren, K. Suthiwanich, E. A. Mondarte, T. Yano, M. Hara and T. Hayashi, “Damage-Free Tip-Enhanced Raman

Spectroscopy for Heat-Sensitive Materials” *Nanoscale*, **30**, 10715–10720 (2017).

- 2) T. Yano and M. Hara, “Tip-enhanced Raman scattering microscopy: A step toward nanoscale control of intrinsic molecular properties” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 061012 (2018).