近接場光学顕微鏡による
高分解能/高感度イメージング

神奈川科学技術アカデミー　近接場光学グループ*
慶應義塾大学　理工学部　電子工学科**

酒井　優*・穂坂　紀子*・斎木　敏治*,**

High-resolution and high-contrast imaging using near-field scanning optical microscope

Masaru Sakai*, Noriko Hosaka*, Toshiharu Saiki*,**

**Near-field Optics Group, Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST)*
***Department of Electronics and Electrical Engineering, Keio University*

1. はじめに

光は波として広がろうとする性質を持っているため，光測定の空間分解能や光デバイスのサイズは光の波長以下にはなり得ず，これが光技術の限界となっていた。いわゆる回折限界である。しかし，近接場光を利用すればその限界を打ち破るナノメートル領域の光技術が実現する[1)]。近接場光を介して観察試料表面をイメージングする装置，それが近接場光学顕微鏡(Near-field Scanning Optical Microscope；以下NSOMと略す）である。NSOMはプローブ走査型顕微鏡であり，測定方法の違いから開口型と散乱型の二つに大別されるが，主に本稿では測定感度や得られる情報量などの点で有利な開口型NSOMについて解説する。

光の回折限界は，光の波長とレンズの開口数(NA）によって決定され，可視光の場合で200～400 nm程度である。これに対して開口型NSOMの空間分解能は，主に近接場光のやり取りを行う光学開口の大きさのみによって決まり，10～200 nm程度となる。また開口型NSOMは，すでに確立された時間分解分光，偏光分光，非線形分光などの光学測定手法を組み合わせることで得られる情報量を格段に増すことが可能である。

近年，さまざまな研究領域においてNSOMが利用されるようになってきた。半導体光物性の分野では，単一量子ドット・単一カーボンナノチューブなどの分光のほか，単一量子ドット内部の波動関数のマッピングにも成功している。ガラス等の材料科学のフィールドにおいても，結晶中の欠陥，ひずみ，組成分布などと光学特性との相関を明らかにしたり，ナノ構造体の一つひとつに着目して集団観察では見えてこない本来の機能を見出したりする研究に使われている。また，NSOMのもつ高い空間分解能は応用分野からも注目されており，光ストレージデバイスの高密度化などへの利用が期待され

〒213-0012　神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1
かながわサイエンスパーク（KSP）東棟 408
TEL 044-819-2071
FAX 044-819-2072
E-mail: sakai@net.ksp.or.jp, hosaka@net.ksp.or.jp,
saiki@net.ksp.or.jp

ている。

本稿では，はじめに開口型NSOMの心臓部とも言える光ファイバプローブについて説明し，続いてNSOMの高い空間分解能を利用した単一分子観察の結果を紹介する。後半は，NSOMを光ストレージデバイスへ応用する上で欠かせないNSOMの高感度化技術について，透明媒質表面の微小構造の観察例を交えて紹介する。

2. 開口プローブ

開口プローブを用いる開口型NSOMでは得られる空間分解能は主にプローブ先端に作成した開口の大きさに依存する。つまり，開口を小さくすればするほど高い空間分解能での観察が可能になる。しかし同時に開口での光の透過効率は低下するため，より効率の高いプローブが必要になる。FDTD法を用いた計算機シミュレーション[2)]により高効率プローブの設計を行った結果，先端角90°の2段テーパ型プローブが最も効率が良いことがわかり，実験的にもそれを確かめている[3)]。

2段テーパ形状を持つプローブは化学エッチング法で作製する。プローブ形状は主に光ファイバの組成とフッ酸緩衝溶液（NH_4F, HF, H_2O）の濃度比によって決まり，適当な組成の光ファイバ先端を適当な濃度比のフッ酸緩衝溶液で段階的に化学エッチングすることにより，希望するプローブ形状を作製することが出来る[4)]。2段テーパ型プローブの場合，NH_4F：HF：H_2O＝1.8：1：1でテーパ角の鈍い先端の1段目を，NH_4F：HF：H_2O＝10：1：1でテーパ角の鋭い2段目を作製する。作製した2段テーパ型プローブの走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope; SEM）写真と光ファイバの組成を図1に示す。ここではクラッドに純粋石英，コアにGeO_2をドープした石英を用いている。先端形状を成形した後，遮光のためにプローブ全体を金属薄膜（主に金を用いる）で被

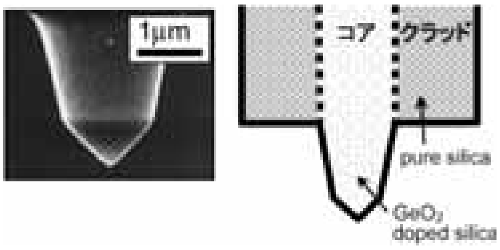

図1　光ファイバプローブ

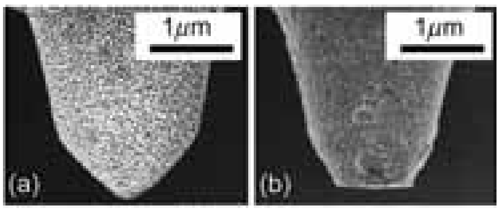

図2　開口作製前(a)と開口作製後(b)の金被覆プローブのSEM写真

覆し，先端に微小開口を作製したものを開口プローブとして用いる。開口は直径10～200 nm程度の大きさのものまで再現性よく作製することができる。開口作製前と作製後のプローブのSEM写真を図2に示す。開口作製後のプローブ先端が平坦であることがわかる。この先端部の平坦さは，プローブで試料上を走査しイメージを得る際に，試料と開口との距離を常に最小に保ち続けるために開口プローブに求められる重要な条件である。種々の開口径を持った開口プローブ先端のSEM写真を図3に示す。ただし，開口直径が30 nm以下の極微開口については開口部分のみを示した。

3. 単一色素分子の高分解能観察

NSOMは，高分解能・高感度の発光（蛍光）観察が期待できることから種々の分野で利用されてきている。特に生体分子の機能観察などで行われる単一色素分子の蛍光観察においては，これまでにない高い空間分解能での観察が可能

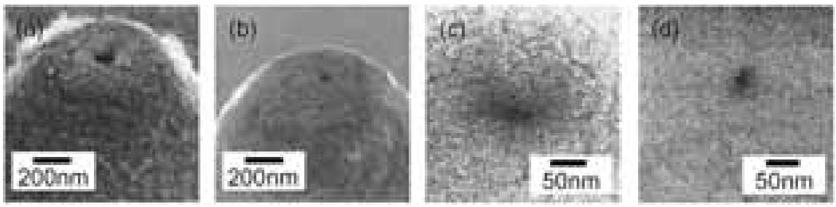

図 3　種々の大きさの開口を持ったプローブの SEM 写真
（a）開口直径 d＝90 nm,（b）d＝50 nm,（c）d＝30 nm,（d）d＝15 nm.

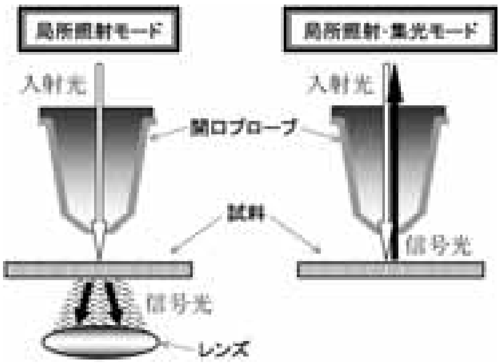

図 4　NSOM の蛍光観察モード

になってきた。

NSOM を用いた色素分子の蛍光観察では，これまでカンチレバー型の開口プローブを用いた方法で 32 nm という空間分解能が報告されている[5)]。これに対して，光ファイバプローブを用いる方法では，これから述べるように 10 nm 以下の空間分解能での観察に成功している。

初めに，開口直径 30 nm の開口プローブを用いて，石英基板上に拡散した単一色素分子（Cy5.5）の蛍光観察を行った結果を示す。測定は局所照射モード（図 4）で行い，励起光源には He-Ne レーザ（波長：633 nm）を用いた。試料からの蛍光はバンドパスフィルタを用いて波長 700±20 nm を取り出し，アバランシェフォトダイオードに集光し，フォトンカウンタで検出する。図 5(a)に得られた蛍光イメージを示す。明るく見える点が色素分子からの蛍光である。同時に測定した凹凸像を図 5(b)に示すが，輝点の位置に凹凸は見られず，輝点が試料の構造を反映したものでないことは明らかである。図 5(a)中，白丸で囲んだ輝点 1, 2 を拡大したものをそれぞれ図 5(c),(d)に示す。図 5(c),(d)中の挿入図は白点線上での蛍光強度をプロットしたものである。蛍光強度の半値全幅から見積った空間分解能はそれぞれ 20 nm, 19 nm である。

次に，さらに小さい開口直径 10〜20 nm のプローブを用い色素分子の蛍光観察を行った結果を図 6(a),(b)に示す。挿入図は蛍光強度をプロットしたものである。得られた空間分解能はそれぞれ 10 nm，9 nm である。

NSOM で数 nm から数十 nm という高い空間分解能の蛍光観察が可能になったことは，すなわちより狭い領域からの情報をより多く集めることが可能になったことである。超分子や分子集合体の内部構造の識別及び機能解析，量子構造内部や微細構造内部の電子状態の解析，微量分析などの広い応用が期待できる。

また，微小開口プローブを用いると狭小領域にのみ光を照射出来ることから，レーザアブレーションによる微細加工技術への応用も考えられる。従来のように青色光〜紫外光という短波長の光を使わず，He-Ne レーザのような長波長の光源を用いても，これまでのレーザアブレーションによる加工に比べ 1 桁以上微細な数 nm〜数十 nm という加工が可能である。

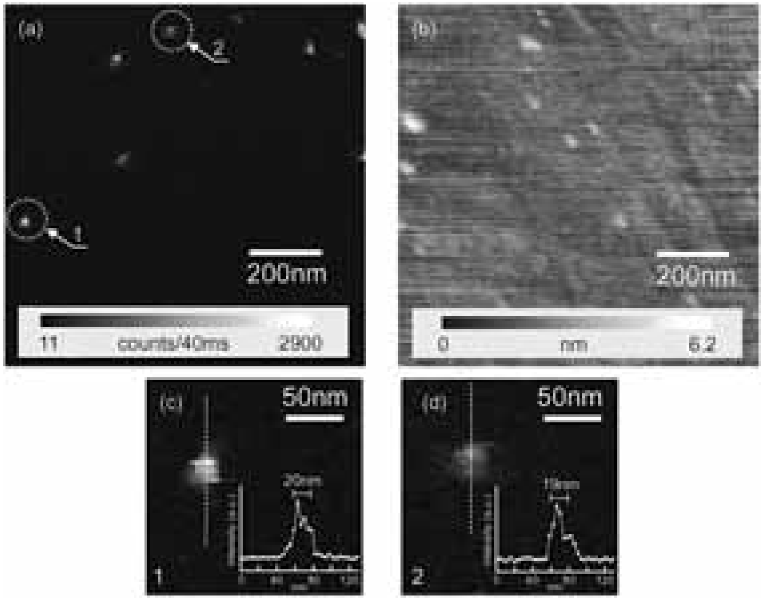

図 5　開口直径 30 nm のプローブを用いた単一色素分子（Cy5.5）の近接場蛍光観察

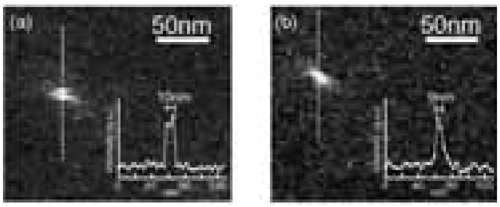

図 6　単一色素分子（Cy5.5）の近接場蛍光イメージ（開口直径 10～20 nm）

4.　NSOM による微小凹凸の検出

4.1　NSOM 高感度化の必要性

NSOM がもつ高い空間分解能には，応用分野においても多くの期待が寄せられている。その 1 つが光ストレージデバイスの読み出し技術への応用である。光ディスクは，CD や DVD は今や各家庭にまで普及し，最近では青色レーザの導入でさらに高密度化した新しい規格（Blu-ray, HD DVD）も出てきているが，これまでのようなレンズ光学系を利用した方法では，光の回折限界により今以上の高密度化は難しい。そこで更なる高密度化に向けて，回折限界の影響を受けない近接場光の利用が注目されている。

DVD-ROM をさらに高密度化した次世代の ROM ディスクを想定すると，データを記録するピット（微小凹凸）を NSOM で読み出すことが課題となる。しかし，NSOM で微小凹凸をコントラスト良く読み出すことは，ことのほか難しい。なぜなら，そもそもそのような微小凹凸では信号光の変化は小さく，それに加えて，局所照射集光モード（図 4 参照）では，開口からの信号光（図 7：点線）の他に開口の回りの金属テーパ部分からの反射光（実線）が存在し，この反射光の強度が信号光に比べて 2～4 桁大きいため信号光が埋もれてしまうからである。我々は，このような状況下で微小な信号光をコントラスト良く検出する方法についても研究を進めており，ここでは光の偏光を利用する方法と，光ヘテロダイン検出を利用する方法について紹介する。

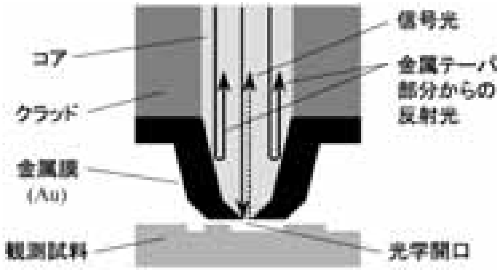

図7　プローブ先端のモデル図

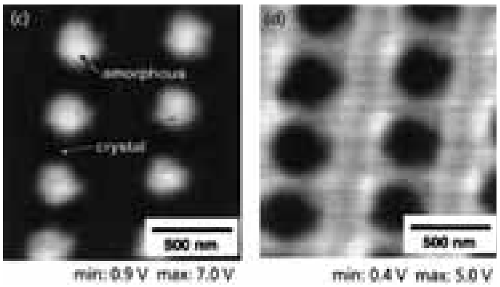

図8　次世代 DVD-RAM の読み出し[6)]

4.2　偏光 NSOM

偏光は，光の持つ最も重要な情報の一つである。身近なところでも，液晶ディスプレイや磁気光ディスク（MO）など，偏光の性質を利用したものは数多い。NSOM においても偏光情報の取得を組み合わせることにより，光学異方性や磁区構造，スピンダイナミクスの観測など微小領域の偏光分光を可能にしてきた。一方，NSOM では開口近傍に発生した近接場光において，観察試料との相互作用により偏光解消（depolarization）が生じる。これは一見好ましくない現象に思われるが，例えば試料表面で屈折率が異なる部分の間では偏光解消の効果が異なるため，適切に利用することにより NSOM の高コントラスト化に役立てることができる。偏光解消を利用した NSOM 測定では，次世代 DVD-RAM に青色レーザで書き込まれたマークの読み出しに成功している（図 8）[6)]。ここでは，偏光解消を利用して微小凹凸を感度良く観察した例について詳しく説明する[7)]。

図 9 に偏光 NSOM の実験配置を示す。光源には He-Ne レーザ（波長：633 nm）を用いた。偏光子 P1 で直線偏光にした後，2 分の 1 波長板（$\lambda/2$）と 4 分の 1 波長板（$\lambda/4$）を通してからビームスプリッタ（BS）を介して光ファイバプローブへ導く。2 つの波長板は，開口部分での偏光が直線偏光となるように調整した。偏光の安定性を保つために，光ファイバは 633 nm においてシングルモードとなるコア径 1 μm のものを使用し，長さは 4.9cm にまで短く

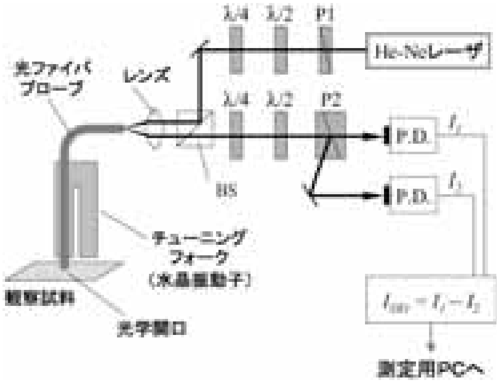

図9　偏光 NSOM の実験配置

している。開口に発生した近接場光は観察試料と相互作用し，その結果として一部の光が再び開口から光ファイバプローブに取り込まれる。これが信号光であり，観察試料表面の情報が偏光のずれとして含まれている。信号光はビームスプリッタ（BS）を通過して，2 つの波長板で偏光調整した後，偏光子 P2 で偏光が直交する 2 成分に分けて，それぞれの強度 I_1 と I_2 をフォトダイオード（P.D.）で検出する。このように，直交する 2 つの偏光成分に分けることで偏光を高感度に検出するバランス配置では，最終的な信号強度 I_{SIG} は I_1 と I_2 の差で得られる。

観察試料としては，表面にナノチャネル構造を有する NiO 膜を使用した。図 10（a）に NiO ナノチャネルの AFM（原子間力顕微鏡）像を，図 10（b）にナノチャネル構造の模式図を示す。

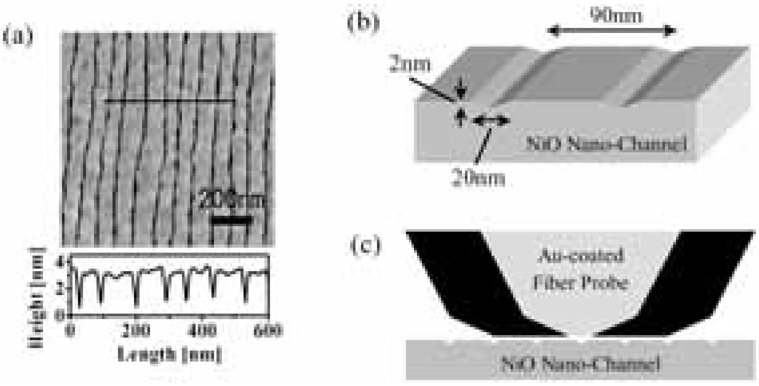

図 10　超平坦サファイア基板上の NiO ナノチャネル

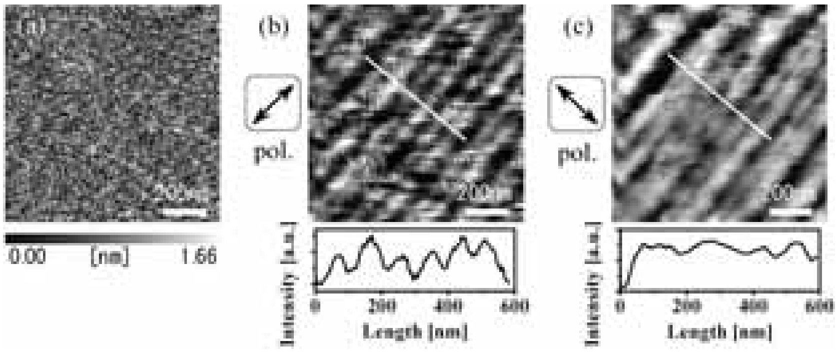

図 11　表面凹凸像(a)と光学像(b, c)の観察結果。(b)と(c)は入射偏光（pol.）が異なる。

ナノチャネルは，超平坦サファイア基板上に堆積した NiO 膜を高温でアニールすることにより，サファイア表面の原子ステップの上部に沿って形成される，幅約 20 nm，深さ約 2 nm，間隔約 90 nm の V 字型の溝構造である。NiO は可視光に対してはほぼ無色透明で，屈折率は 2.0 程度である。なお，表面に構造があるこのような試料を NSOM で観察する場合，プローブが表面構造に追従してしまうと開口と試料の間の距離が変わってしまい，その結果あまり意味の無い光学信号が発生してしまう場合がある。しかし，今回の場合はプローブ先端はナノチャネル構造に比べて十分に大きいため(図 10(c))，プローブが試料の凹凸に追従することはなく，この問題は生じない。

プローブを走査することにより，試料表面の光学イメージが得られる。図 11 に，1 μm 四方を走査した場合の測定結果を示す。図 11(b)のように，ナノチャネル構造と同じ周期の縞模様を，偏光を利用した光学像として得ることができた。なお，プローブ開口から試料に照射する光の偏光はナノチャネル構造に平行になるよう調整した。同時に測定した表面凹凸像（図 11(a)）においては全くナノチャネル構造は観察されていないことから，図 11(b)で得られた光学像は純粋に信号光の偏光変化のみをとらえたものであることが確認できる。同じ走査エリアで，照射偏光のみナノチャネル構造に垂直になるように変更した場合の光学像の観察結果を図 11(c)に示す。図 11(b),(c)下部の断面プロ

ファイルを比較しても明らかなように，照射偏光とナノチャネル構造が平行な場合（図 11(b)）と比べて，コントラストが悪くなることがわかった。

偏光 NSOM を利用して透明媒質表面に形成された非常に浅いナノチャネル構造をコントラスト良く観察することに成功し，NSOM の高感度化（コントラストの向上）に偏光の利用が有効であることが示された。一方で，照射偏光に対する依存性があることも明らかになった。

4.3　光ヘテロダイン検出を利用した高感度化

続いて，光干渉を利用して NSOM を高感度化する方法について紹介する。図 7 に示したように，信号光（点線）と反射光（実線）は同一の光ファイバ中を通って戻っていくため，この 2 光の間には明瞭な光干渉が生じる。通常はこの光干渉を意識することはない。しかし，意図的に信号光に変調をかければ，変調周波数に同期した信号光の変化が反射光との光干渉によって増幅されるので，微弱な信号光を高感度に検出することが可能となる。このような検出方法は，光ヘテロダイン検出として知られている。

開口型 NSOM ではシアフォースを利用して開口プローブを試料に近づけている。今回の信号光の変調には，このシアフォース検出用に使われているチューニングフォーク（水晶振動子；約 32 kHz）の振動を利用した。これにより，開口は観察試料表面に対して平行に振動するので，検出される光強度信号は信号光の変化，すなわち信号光の振動方向に対する微分となる。

実験配置を図 12 に示す。光源には He-Ne レーザ(波長：633 nm)を用い，光検出にはフォトダイオード（P.D.）を用いた。検出した光強度信号はロックインアンプに入力して，変調に同期した信号のみを取り出す。

まず，ピッチが 278 nm の回折格子（3600 本/mm；波型）の観察を行った。図 13(a)が

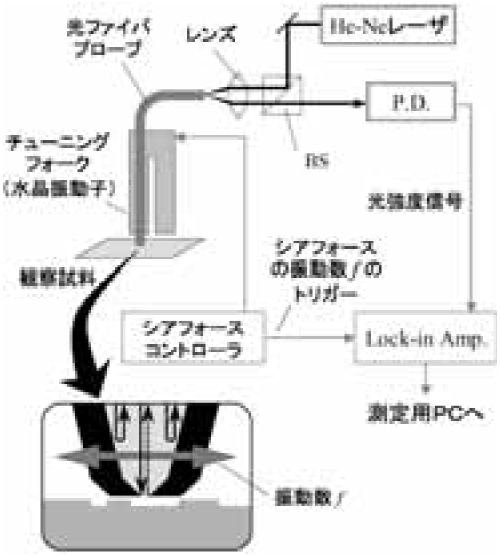

図 12　開口型 NSOM に光ヘテロダイン検出を組み合わせたときの実験配置

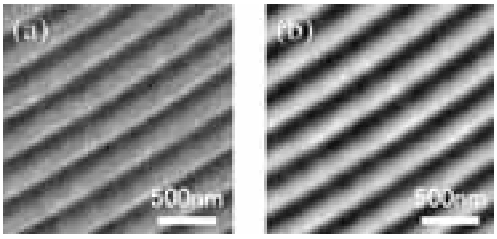

図 13　回折格子の観察結果

チューニングフォークの振動振幅が小さい場合の光学像で，図 13(b)が振動振幅を 40 倍に上げた場合の光学像である。どちらの場合も回折格子の周期構造がきれいに測定された。振動振幅が大きい図 13(b)の方がコントラストが良い理由は，振幅が大きくなった分，信号光強度の変化が大きくなったためである。

続いて，偏光 NSOM の測定でも使用した NiO ナノチャネルの試料の観察結果を図 14 に示す。図 14(b)が光干渉を利用して観察した光学像，図 14(a)は同時に測定した表面の凹凸像である。NSOM に光ヘテロダインを組み合わせた方法でも，NiO 表面のナノチャネル構造

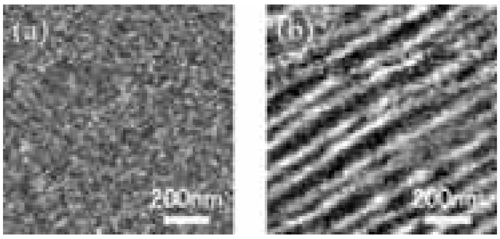

図 14　NiO ナノチャネルの観察結果

をコントラスト良く観察することが出来た。

この光ヘテロダインを利用した方法は，検出の光学系がシンプルなことから応用に適している。また一方で，近接場光の位相情報を検出することも可能なため，単一量子ドット中の波動関数の振る舞いをさらに詳しく明らかにするなど，さまざまな研究領域に利用できると期待される。

5. ま と め

NSOM を用いて単一色素分子の蛍光観察を行い，10 nm 以下の高い空間分解能を得た。また，コントラストがつきにくい透明媒質表面の浅い溝構造を，新たな検出手法を導入して高感度検出することにより，明瞭なコントラストで観察した。今後，高分解能と高感度を併せ持つ NSOM 測定技術は，新材料開発やナノ物性評価などの微小領域観察，微細加工や高密度光記録技術への応用など，広い研究分野での活躍が期待される。

謝　　辞

共同研究者の吉本護，佐々木敦，物部秀二各氏に感謝いたします。本研究は，文部科学省の「アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立」プロジェクト及び日本学術振興会の支援を受けています。

参 考 文 献

1) 大津元一，河田聡編，「近接場ナノフォトニクス入門」，オプトロニクス社（2000）.
2) H. Nakamura, T. Sato, H. Kambe, K. Sawada and T. Saiki, J. Microscopy **202**, 50–52 (2001).
3) T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito and J. Kusano, Appl. Phys. Lett. **68**, 2612–2614 (1996).
4) T. Pangaribuan, K. Yamada, S. Jiang, H. Ohsawa and M. Ohtsu, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1302–L1304 (1992).
5) R. Eckert, J. M. Freyland, H. Gersen, H. Heinzelmann, G. Schurmann, W. Noell, U. Staufer and N. F. de Rooij, Appl. Phys. Lett. **77**, 3695–3697 (2000).
6) T. Saiki and Y. Narita, JSAP International No.5, 22–29 (2002).
7) M. Sakai, S. Mononobe, A. Sasaki, M. Yoshimoto and T. Saiki, Nanotechnology **15**, S362–S364 (2004).