



## 総論

井上 康志, 河田 聡

本年前半の入門講座として、注目を集めているナノテクノロジーについて、気鋭の研究者に解説をお願いいたしました。ナノテクノロジーはよく耳にする言葉ですが、その実体は必ずしも明確ではありません。本講座では、まず総論としてナノテクノロジーに用いられる分析法からはじめ、その後、材料ごとにその研究の現状、用いられる解析法などの解説を掲載いたします。

「ぶんせき」編集委員会

## 1 はじめに

1 ナノメートルは  $10^{-9}$  m で、原子が 10 個程度並んだ大きさである。ナノテクノロジーはこのようなナノメートル世界の技術であり、原子・分子あるいはナノ構造体を観て、触って、刺激し、操作する科学技術の総称である。対象とする大きさは 100 nm 以下の構造を指すことが一般的で、サイズが 10 nm 以下を切ると量子性が顕在化し、これまでにない素材、材料としての期待がふくらむ。たとえば、フラーレンやカーボンナノチューブ等の炭素系材料、金属や半導体のナノ粒子、半導体量子ドット、さらには高次機能を発現する高分子や超分子など、枚挙にいとまがない。しかし、これらナノ構造体の働きを評価するには、それぞれの構造体をバルク状ではなく、個別に、すなわちナノメートルスケールで分析する必要がある。その代表的な分析技術の一つが 1980 年代初頭に Binnig と Rohrer により発明された走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscope) である<sup>1)</sup>。原子レベルに先鋭化した金属探針のプロープを試料表面上に近接させ、プロープと試料間に流れるトンネル電流を検知することで試料表面を原子スケールで観察することを可能とした。その後、原子間力顕微鏡

(AFM: atomic force microscope)<sup>2)</sup> や近接場顕微鏡 (NSOM: near-field scanning optical microscope, あるいは SNOM: scanning near-field optical microscope)<sup>3)</sup> も開発され、走査プローブ顕微鏡 (SPM: scanning probe microscope) ファミリーがナノメートル分析技術として確立されるに至った。最近では、原子一つずつを操作する技術や 1 分子の化学変化を観察することも可能となってきた。1986 年には Binnig と Rohrer が、電子顕微鏡を発明した Ruska とともにノーベル物理学賞を受賞したが、このことは走査プローブ顕微鏡が原子レベルの分析技術として与えたインパクトの大きさを示していると言えよう。現在のナノテクノロジー、ナノサイエンスの隆盛は走査プローブ顕微鏡の誕生によるところが非常に大きい。もちろん、先に述べた新素材、新材料の分析すべてに走査プローブ顕微鏡を用いる必要はなく、たとえばナノ粒子の分析では電子顕微鏡が用いられることが多い。

本稿では、ナノテクノロジーにより生み出される新素材、ナノマシン等の評価・分析装置として期待される走査プローブ顕微鏡の原理と実際について紹介する。まず走査プローブ顕微鏡を概観して、走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡、そして近接場顕微鏡について紹介し、ナノ分析技術の展望について述べることにしたい。

## 2 走査プローブ顕微鏡

走査プローブ顕微鏡とは、先端のサイズがナノスケール以下のプロープを試料表面上で走査して、プロープ先端と試料間との相互作用を信号として読み出す顕微鏡である<sup>4)</sup>。たとえば、走査トンネル顕微鏡では金属プロープと導電性試料間に電圧を印加し、プロープと試料間のポテンシャルバリアを流れるトンネル電流を検出する。このとき得られる画像は試料表面形状あるいは表面の電子状態を示している。また、原子間力顕微鏡ではプロープと試料間に働く原子間力を検出することで、表面形状

を画像化する。面内方向の空間分解能はプローブ先端径程度を得ることができるので、先端を原子スケールにまで先鋭化することで原理的には原子分解能を達成することが可能である。ただし、検出する相互作用の働く距離がナノメートルスケール以下であるため、高空間分解能を実現するには、プローブを試料に近接させて走査する必要がある。そのため、走査トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡以外の走査プローブ顕微鏡では、このどちらかの顕微鏡と組み合わせることで、試料とプローブ間距離を一定に保って、相互作用を検出することが一般的である。

表1に走査プローブ顕微鏡の代表的な例を示す。それぞれの顕微法に対して、プローブ試料間に働く相互作用として検出される物理量、得られる画像のコントラスト機構、主な観察対象、実現されている面内分解能をまとめた。それぞれについて以下に簡単に述べる。なお、走査トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡、近接場顕微鏡について各項で詳細に述べる。

- 走査型キャパシタンス顕微鏡：導電性プローブを試料に接触させた状態で、プローブ試料間に交流電圧を印加してその静電容量の変化をキャパシタンスセンサーで検出する。半導体のキャリアー電荷・濃度、膜厚等を測定することができ、半導体の評価手法として有効な方法である。
- 磁気力顕微鏡：プローブ先端を磁化させることで微小な磁石を形成し、試料からの漏洩磁界によりプローブに働く磁気力を検出する。磁気力の検出には原子間力顕微鏡を用いる。磁気力は微弱であるため、プローブを共振させ、磁気力の変化分を共振周波数の変化として読み取る。磁性材料や磁気ヘッドの漏洩磁界分布を観察できる。磁気力顕微鏡の検出力は長距離力である磁気双極子であるため、空間分解能は10 nm程度に制限される。
- 交換相互作用力顕微鏡：磁性体探針を用いて試料表面原子の電子スピン配置の違いによるエネルギー差を交

換相互作用力として検出する。磁気力顕微鏡で検出する磁気双極子が長距離相互作用であるのに対して、交換相互作用力は磁気的な短距離相互作用であるため、原子レベルの空間分解能を実現することができる。原子分解能を有する非接触型原子間力顕微鏡と組み合わせ用いられる。

- 走査型マクスウェル顕微鏡：プローブに交流電圧（角周波数 $\omega$ ：プローブの共振周波数からははずす）を印加することで生じるプローブ先端の電荷と試料の表面電荷間に働くクーロン力を原子間力顕微鏡で検出する。プローブは試料に接触しない状態で走査し、 $\omega$ に同期して得られる信号から試料の表面電位が得られ、 $2\omega$ に同期して得られる信号を一定にしてプローブを走査することで試料の幾何学的構造が得られる。電荷分布、表面電位、誘電率、膜厚等を測定することができる。
- ケルビンプローブ顕微鏡：プローブの仕事関数と試料の仕事関数の差により生じる接触電位差を非接触型原子間力顕微鏡により検出する。プローブと試料間に直流成分と交流成分（角周波数 $\omega$ ）を重畳した電圧を印加することで、静電気がプローブに働き、その静電気の $\omega$ 成分の振幅がゼロとなるように印加電圧の直流成分をフィードバック制御することで接触電位差像が得られる。非接触型原子間力顕微鏡を用いているので、原子分解能を達成することができる。
- 走査型サーマル顕微鏡：プローブの先端に微小な熱電対を作製し、原子間力顕微鏡で試料に接触させた上で熱電対により微小領域の熱を検出する。また、プローブにヒーター機構も組み込み、一定温度になるようにプローブへ電力を供給することで、微小な領域の熱伝導性を画像化することも可能である。さらに、熱を加えることで試料の融解の変化を原子間力顕微鏡で力として読み取ることもできる。

表1 各種走査プローブ顕微鏡

	検出機構	像コントラスト	主な観察対象	面内分解能
走査トンネル顕微鏡 (STM)	トンネル電流	表面形状, 電子状態	半導体, 金属	1 pm
原子間力顕微鏡 (AFM)	原子間力	表面形状	半導体, 金属, 生体細胞	10 pm
近接場顕微鏡 (NSOM)	近接場光	ホトルミネッセンス, ラマン散乱, 吸収	半導体, 生体細胞, 生体分子	10 nm
走査型キャパシタンス顕微鏡	静電容量	キャリアー電荷・濃度, 誘電率, 膜厚	半導体, 強誘電性材料	10 nm
磁気力顕微鏡	磁気双極子	磁区	磁性材料, 磁気ヘッド	10 nm
交相互作用力顕微鏡	交換相互作用力	電子のスピン状態	強磁性体, 反強磁性体	0.1 nm
走査型マクスウェル応力顕微鏡	クーロン力	電位分布, 電荷分布, 誘電率	金属, 半導体, 単分子膜	20 nm
ケルビンプローブ顕微鏡	仕事関数による接触電位差	電位分布, 仕事関数	金属, 半導体	0.1 nm
走査型サーマル顕微鏡	熱	熱分布, 熱伝導性	多層膜フィルム, 機能性樹脂	10 nm

### 3 走査トンネル顕微鏡

Binnig と Rohrer は開発した走査トンネル顕微鏡を用いて、それまで予想はされていたが実際に観察されたことがなかった Si(111) 7×7 再構成表面を、世界で初めて原子分解能で観察することに成功した<sup>1)</sup>。その後、走査トンネル顕微鏡は表面形状を原子分解能で観察できるだけでなく、電流-電圧特性を測定することで、試料表面の電子の状態密度を観察することができる走査トンネル分光 (STS: scanning tunneling spectroscopy)<sup>5)</sup> やトンネル電子の非弾性散乱による分子振動の励起を走査トンネル分光により観察する非弾性電子トンネル分光法 (IETS: inelastic electron tunneling spectroscopy)<sup>6)</sup> といった原子スケールの分析装置へと展開を見せている。本節では、走査トンネル顕微鏡の原理を述べた後、トンネル分光法を紹介する。

#### 3.1 走査トンネル顕微鏡の原理

先端をナノスケール以下に先鋭化した金属プローブを導電性試料に近づけていき、その距離が数 nm 程度になると、それぞれの表面から染み出す電子雲が互いに重なるようになる。そうすると、金属プローブ側から導電性試料へと電子がポテンシャルバリアをトンネリングし、また逆に、導電性試料から金属プローブ側へもトンネル効果が生じる。金属プローブと導電性試料間にバイアス電圧が印加されていない場合、トンネリングする確率はどちらも等しくなり、トンネル効果は相殺され、トンネル電流は流れない [図 1(a)]。ここで、試料側にバイアス電圧を印加すると、電子はフェルミ面が高いプローブ側からフェルミ面の低い試料側へのみポテンシャルバリアをトンネルするようになり、トンネル電流が試料からプローブ側へと流れる [図 1(b)]。トンネル効果では、プローブと試料間距離が 0.1 nm 変わると、トンネル電流はおよそ 1/10 となることから、距離依存性が非常に強い。この距離依存性を利用することで、プローブと試料間距離を 10 pm 以下の精度で制御することが可能となる。トンネル電流が一定になるようにプローブ試料間距離を正確に制御することで、プローブ試料間距離を一定に保つことができ、この状態でプローブ (あるいは試料) を面内方向に走査することで、試料の表面構造を観察する。これが走査トンネル顕微鏡の原理である。図 2 に走査トンネル顕微鏡の基本構成を示す。トンネル電流を増幅し、フィードバック回路によりトンネル電流が一定になるように、z 方向のピエゾ素子に電圧を印加する。面内方向 (x-y 方向) にプローブ (あるいは試料) を走査しながら、各位置での z 方向のピエゾ素子への印加電圧をプロットすることで、試料の表面構造を再構成する。トンネル電流はプローブと試料のそれぞれ最近接した原子間で大半が流れることから、原子分解能を達成

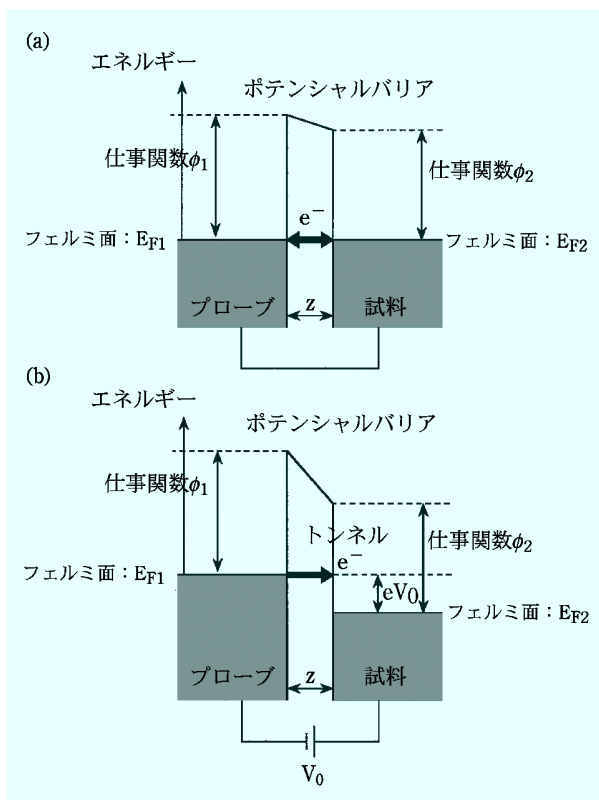


図 1 電子のトンネル効果

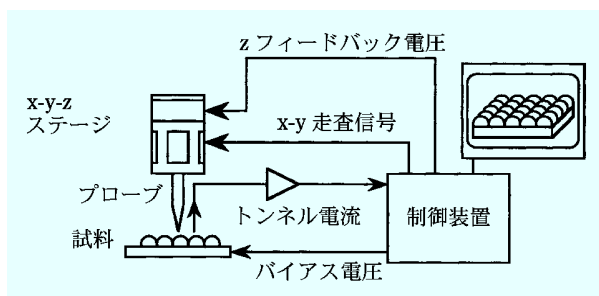


図 2 走査トンネル顕微鏡の基本構成

することができるのである。

#### 3.2 トンネル分光法

##### 3.2.1 走査トンネル分光法

走査トンネル分光法とは、プローブ直下の局所的な電子状態を観察する方法である<sup>5)</sup>。具体的には、試料上の観察したい位置でプローブを固定した上でプローブのフィードバック制御をオフにし、バイアス電圧を変化させながらトンネル電流を測定する。バイアス電圧が十分に小さく電子のトンネル遷移確率が一定とみなせる場合は、トンネル電流  $I$  をバイアス電圧  $V$  で微分した  $dI/dV$  (微分コンダクタンス) が状態密度に比例する。一方、トンネル遷移確率がバイアス電圧により変化する場合は、 $dI/dV$  をコンダクタンスで規格化した値  $[(dI/dV)/(I/V)]$  が局所的な電子状態密度に比例する<sup>7)</sup>。

プローブを試料表面上で走査しながら、上記の値を空間的にマッピングすることで、試料の電子状態密度を原子分解能で画像化できる。

### 3・2・2 非弾性電子トンネリング分光法

金属基板に吸着した分子を考える。トンネル電子のもつエネルギーがその分子の振動エネルギー準位以上になると、分子はそのエネルギーを吸収し、分子振動が励起される。トンネル電子は分子による非弾性散乱を受けることから、この現象は非弾性電子トンネリングと呼ばれる。吸着分子に対して、走査トンネル分光を行うことで、単一分子の振動スペクトルを測定することができるのである。これが、非弾性電子トンネリング分光法である<sup>6)</sup>。たとえば、分子の振動エネルギーが $eV_0$ とすると、バイアス電圧が $V_0$ 以上のとき分子振動が励起される。 $I-V$ 特性を測定すると、図3(a)に示すように、 $V_0$ 以上では分子振動へもエネルギーが供給されるために、コンダクタンスが高くなる。したがって、コンダクタンスの2次微分を取ることで、分子の振動スペクトルが

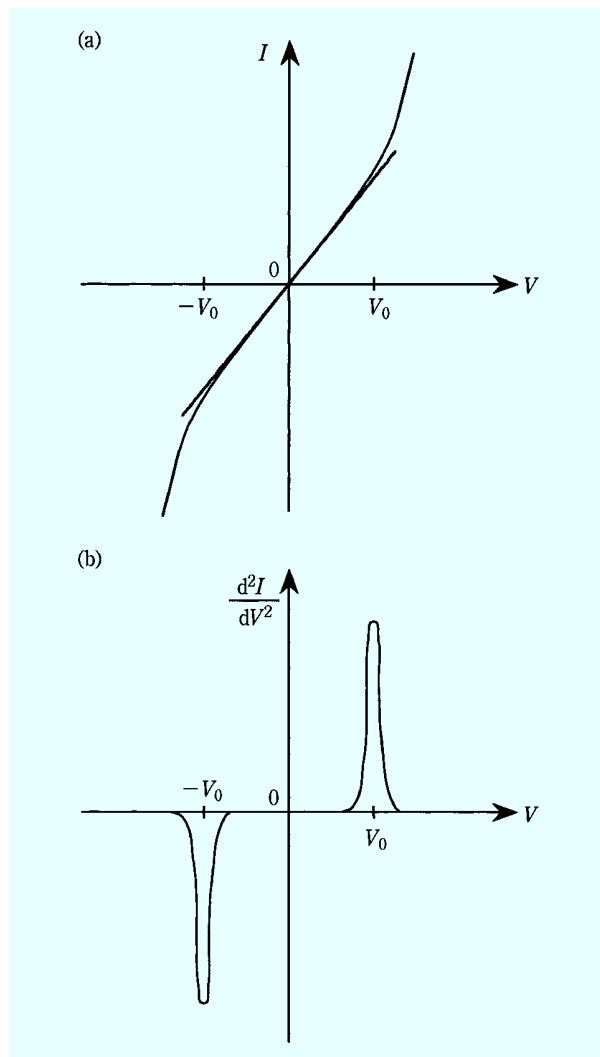


図3 非弾性トンネリング分光法

得られる [図(b)]。Cu(100) 表面に吸着したアセチレン  $C_2H_2$  とその同位体 ( $C_2D_2$   $C_2HD$ ) を観察した例では、走査トンネル顕微鏡像ではそれら同位体を区別することができないが、トンネル分光による測定を行うことで、 $C_2H_2$  では C-H の伸縮振動、 $C_2D_2$  では C-D の伸縮振動、 $C_2HD$  では C-H と C-D 両方の伸縮振動、それぞれのスペクトルが測定され、同位体を区別できることが示されている<sup>8)</sup>。

非弾性電子トンネリング現象のトピックスとして、励起された振動状態の緩和過程で、基板と吸着分子の非調和結合により、振動エネルギーが分子の束縛並進運動に変換される現象が確認されている<sup>9)10)</sup>。すなわち、基板上 [Pd(100)] で分子 (CO) が空間的に移動する現象として観察されている。さらに、非弾性電子トンネリングにより振動励起された分子 (トランス 2 ブテン) がその振動エネルギーにより異なる分子 (ブタジエン) へ転換される、すなわち 1 分子の化学反応を起こすことも報告されている<sup>11)</sup>。走査トンネル顕微鏡は原子レベルの計測装置としてだけではなく、1 分子の操作、反応制御装置としても、今後発展していくものと期待される。

## 4 原子間力顕微鏡

走査トンネル顕微鏡はトンネル電流を検出することから、観察対象は導電性試料に限られる。1986年に絶縁体試料表面の観察を可能とするために IBM Zürich の Binnig と Stanford 大学の Quate らが開発した走査プローブ顕微鏡が原子間力顕微鏡で、プローブ試料間に働く力を計測し、試料の表面観察を行う<sup>2)</sup>。測定モードは複数あり、摩擦力、剛性、粘弾性などの特性も測定することができる。また、2に示した走査プローブ顕微鏡のうち力測定を行うものは、この原子間力顕微鏡をベースにして開発されている。本節では、原子間力顕微鏡の原理と代表的な測定モードを説明した後、原子分解能を実現する非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM: non-contact atomic force microscope) を紹介する。

### 4・1 原子間力顕微鏡の原理

先端をナノスケール以下に先鋭化したプローブを試料に近接させていくと、プローブ先端の原子と試料の原子間には Lennard-Jones potential による力が近似的に働く。プローブが試料に近づいていく場合、図4に示すようにはじめは van der Waals 力による引力が働き、さらに近づくと、パウリの原理に基づく斥力が働く。このプローブ先端に働く力をカンチレバーと呼ばれる板ばねにより検出する。具体的には、力が加わることで板ばねが弾性変形し、その変位量 ( $z$ ) とバネ定数 ( $k$ ) からフックの法則 ( $F=kx$ ) によりその力 ( $F$ ) が求まる。プローブに働く力が一定になるように、プローブ (あるいは試料) の  $z$  方向の位置をフィードバック回路により



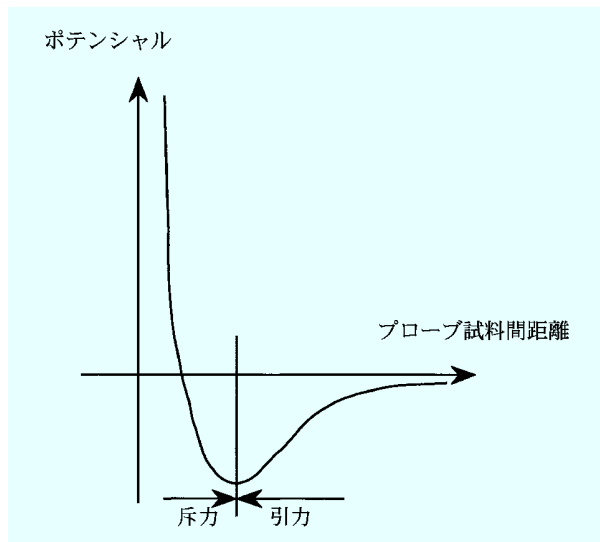


図4 レナード・ジョーンズ・ポテンシャル

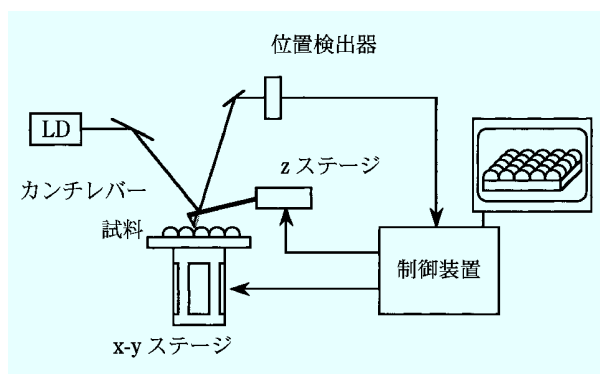


図5 原子間力顕微鏡の基本構成

調整しながら、試料（あるいはプローブ）を面内方向に走査することで、試料の表面構造を再構成する。これが原子間力顕微鏡の動作原理である。図5にその基本構成を示す。カンチレバーはシリコンプロセスにより作製され、プローブ先端はSiやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>から構成されている。

カンチレバーの変位を検出する代表的な方法である光てこ方式を図6(a)に示す。カンチレバーの背面にレーザー光を照射し、レバーのたわみによる変位で生じる反射光の偏向位置を分割型フォトディテクターにより検出する。たわみによる変位は(A+B)-(C+D)を信号とすることで検出できる。光てこ方式以外に、光ファイバーをカンチレバー背面に近づけ、レバー背面で反射した光とファイバーの端面で反射した光を干渉させることで検出する光干渉方式〔図6(b)〕やレバー部にたわみを検出するセンサーを内蔵した自己検知型カンチレバーなども開発されている。

#### 4.2 原子間力顕微鏡の測定モード

原子間力顕微鏡の測定モードには複数あり、各モード

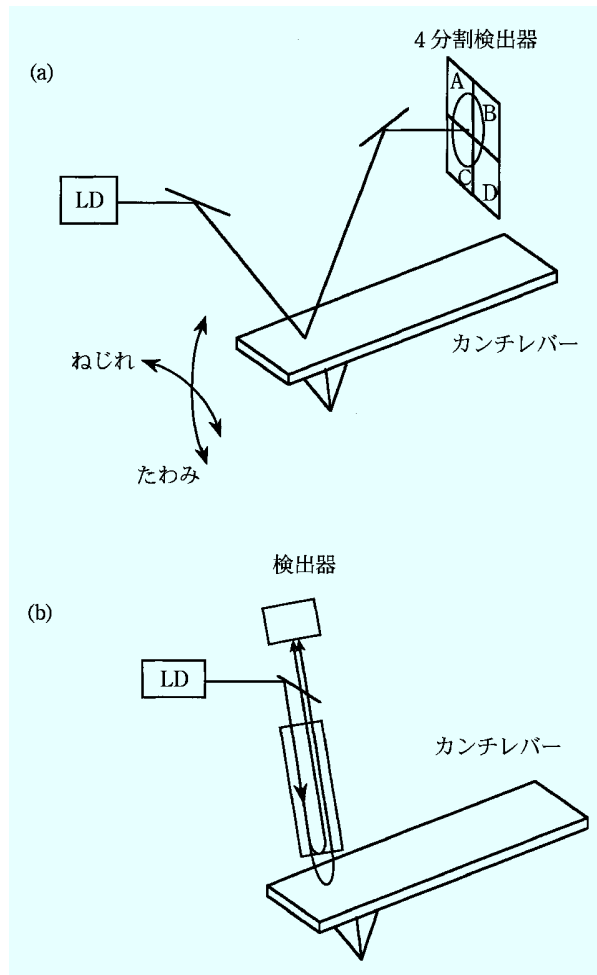


図6 カンチレバーの変位検出法

表2 原子間力顕微鏡の各種測定モード

測定モード	検出する力	特徴
コンタクトモード	斥力	原子間力顕微鏡の原型
タッピングモード	斥力	生体試料など柔らかな試料や粘性の高い試料に適する
非接触モード(非接触原子間力顕微鏡)	van der Waals力に基づく引力	原子分解能を達成するプローブは試料には非接触
摩擦力モード(摩擦力顕微鏡)	摩擦力	試料の表面状態、表面物性の違いを画像化できる
力変調モード(力変調顕微鏡)	弾性力	試料の弾性を測定できる

により異なる力を計測することができる。代表的な測定モードを以下に述べるとともに、表2にそれぞれのモードに対する検出する力、主な観察対象を示す。

- コンタクトモード (contact mode) : プロブ先端を試料に接触させ、パウリの原理に基づく斥力を検出する測定モードである。試料表面をプローブが接触してトレースすることで、表面形状を得る。

- タッピングモード (tapping mode) : カンチレバーをその共振周波数で微小振動させ、試料表面に軽く接触させることで、斥力を検出する測定モードである。振動振幅が一定になるようにプローブの z 方向の位置に対してフィードバックをかけることで、試料形状を測定する。コンタクトモードと比べると、弱い斥力を検出することから、生体試料等の柔らかな試料の形状を測定することに向いている。また、粘性を有する試料に対しても、コンタクトモードではプローブ先端が吸着して測定できないことがあるが、このモードではタッピング動作による慣性で吸着の影響を受けにくい。
- 非接触モード (non-contact mode) : van der Waals 力に基づく引力を検出する測定モードで、引力を用いることからプローブは試料には接触せず、走査される。詳細は次項で述べる。
- 摩擦力モード (friction force mode) : プローブを試料に接触させ、カンチレバーに対して垂直方向に試料を走査することで、プローブに働く試料からの摩擦力をカンチレバーのねじれとして測定するモードである。図 6(a) の 4 分割ホトディテクターにおいて、 $(A+C)-(B+D)$  を信号とすることで、ねじれを検出する。一方、カンチレバーのたわみ  $[(A+B)-(C+D)]$  により試料表面形状も同時計測することができる。摩擦分布による試料表面の性状の可視化や原子スケールのトライボロジーの解明に有用である。
- 力変調モード (force modulation mode) : プローブを試料に接触させた状態で試料を z 方向に微小振動させ、試料の弾性率の違いによりプローブ先端の試料内部への入り込み量を、カンチレバーの振動振幅の変化として検出するモードである。弾性率の分布を画像化することができる。

#### 4.3 非接触原子間力顕微鏡

van der Waals 力に基づく引力を検出する。カンチレバーを共振させて試料に近づけていき、van der Waals 力の引力圏内にプローブ先端が入ると、プローブ先端が力勾配を受け、カンチレバーの共振周波数が減少する。力勾配は共振周波数の変化分に比例することから、共振周波数の変化分を一定に保つようにプローブ位置を制御することで、試料表面構造を観察することができる。プローブが試料に接触しないことから、真の原子分解能を達成できる唯一の動作モードである。1995年に Si (111)  $7 \times 7$  表面を初めて観察することに成功し、原子分解能の実現が示された<sup>12)13)</sup>。主として、原子レベルで清浄な表面やその上の吸着原子、分子の観察に用いられることから、超高真空中で利用される。

非接触原子間力顕微鏡はケルビンプローブ顕微鏡等と組み合わせることで、試料構造と接触電位差等を原子分解能で同時観察することができる。接触電位差像から原

子種を識別することも可能である<sup>14)</sup>。一方、プローブ先端の原子種により画像コントラストが変化し、とくに Si 原子はダングリングボンドをもつことから、表面原子と共有結合することが可能で、その場合には化学結合力が画像化される<sup>15)</sup>。さらに、TiO<sub>2</sub>(110) 基板上に吸着した複数種のカルボン酸イオンを、そのサイズや永久双極子の大きさで分子識別できることも報告されている<sup>16)</sup>。最近では、プローブを瞬間 (~0.1 秒) 試料 [Si (111)  $7 \times 7$ ] に近づけることで、試料表面上にある Si アダトムの機械的引き抜きも実現されている<sup>17)</sup>。非接触原子間力顕微鏡は原子分解能で試料表面を観察できるだけでなく、原子、分子の識別や原子操作をも可能とするツールとして、今後の発展が期待されている。

## 5 近接場顕微鏡

近接場顕微鏡は、プローブにより光をナノ空間に閉じ込めることで近接場光と呼ばれる局在光を生成し、それにより試料を照明することで、試料の光学像を得る。1984年に IBM Zürich の Pohl らが、誘電体プローブの先端に作製した波長よりも微小な開口を用いて、波長の  $1/20$  の空間分解能を実現した<sup>3)</sup>。吸収、散乱、発光等の光学現象に適用することができ、スペクトル測定と組み合わせることで、ナノスケールの分光学的な情報も得ることができる。本節では、近接場顕微鏡の原理を説明した後、プローブ、装置構成を示し、顕微分光法の一例として近接場ラマンスペクトルの観察例を紹介する。

### 5.1 近接場顕微鏡の原理

#### 5.1.1 近接場光—エバネッセント場<sup>18)19)</sup>

空間中を伝搬せず、試料構造に局在する電磁場を近接場あるいはエバネッセント場と呼ぶ。このエバネッセント場は Maxwell の電磁波方程式を満たし、その振動数  $\omega$  が変わることなく、見かけ上の波長  $\lambda$  が短くなる。エバネッセント場の波動は、伝搬方向に直交して虚数の波数、波長を有し、量子論的には、虚数の運動量とエネルギー成分を持つ。虚数の運動量成分は、波の非伝搬・減衰を意味し、したがってエバネッセント場は、境界面の近接場領域に局在する。

エバネッセント場は、高屈折率媒質から低屈折率媒質に臨界角以上の角度で光を入射したとき、低屈折率媒質側の界面近傍に発生する。すなわち、光は全反射し、そのとき低屈折率媒質では透過波がわずかに染み出しエバネッセント波化する。全反射条件におけるエバネッセント波の波長は、図 7 に示すように高屈折率媒質側の波の境界面での波長 (すなわち境界面方向成分) と一致する。その波長は、プリズム内での伝搬光の波長で決まり、空気中での伝搬光の波長よりも必ず短い。

このようなエバネッセント場は、全反射だけではなく光の波長よりも微小な構造による散乱によっても生成さ

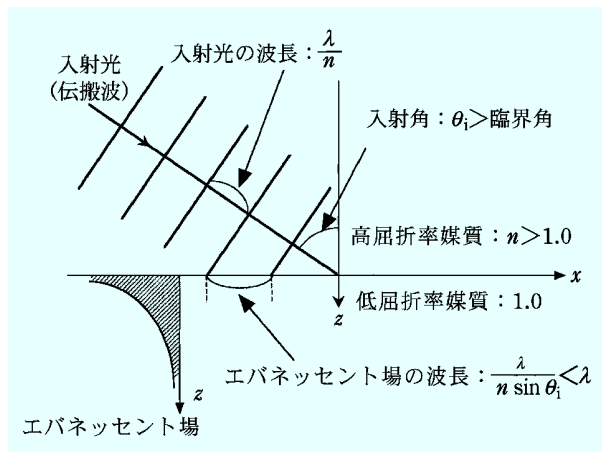


図7 全反射によるエバネッセント場の生成

れる。波長よりも微小な構造に照射され、散乱された光には空間中を伝搬する成分以外に、非伝搬・非放射な電磁場であるエバネッセント場が含まれる<sup>20)</sup>。このエバネッセント場の見かけ上の波長は微小構造と同程度で、その局在距離も微小構造程度である。

### 5.1.2 近接場顕微鏡<sup>19)21)</sup>

エバネッセント場の短波長性から、エバネッセント場を検出するあるいはエバネッセント場で照明することができれば、波長以下の分解能を実現できる。エバネッセント場を用いた光学顕微鏡が近接場顕微鏡であり、波長による空間分解能の制限を克服できる。これに対して、従来の光学顕微鏡では、空間中を伝搬する光だけを対物レンズで集光し、非伝搬なエバネッセント場を取り扱うことができないことから、分解能に制限が生じていた。

エバネッセント場は空間中を伝搬できないため、近接場プローブをエバネッセント場内に挿入し、エバネッセント場を伝搬光に変換する（あるいは近接場プローブでエバネッセント場を生成し、そのエバネッセント場を試料の微小構造と結合させ、伝搬光に変換する）。近接場プローブを試料表面近傍で走査しながら、この変換された伝搬光をレンズ等で集光して検出することで、試料構造を観察することができる。これが近接場顕微鏡の結像原理である。観察される光学像は、微小構造に局在したエバネッセント場分布であるため、光の波長よりも微小な構造を観察できる。ただし、エバネッセント場の局在距離は微小構造程度であるため、プローブは試料構造に近接して走査する必要がある。

近接場顕微鏡は、光源、プローブ、照明光学系、集光光学系、検出器、走査機構および制御表示部から構成される。基本構成例を図8に示す（後述の金属プローブを用いた例）。このうち、走査機構および制御・表示部については走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡等の走査プローブ顕微鏡技術が、光源・照明/集光光学系・検

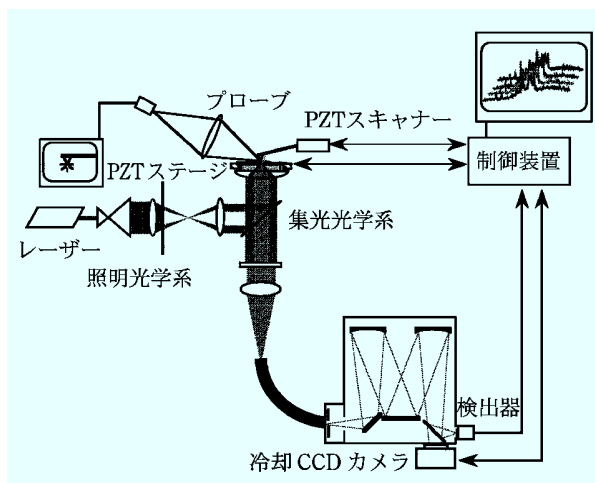


図8 近接場顕微鏡の基本構成

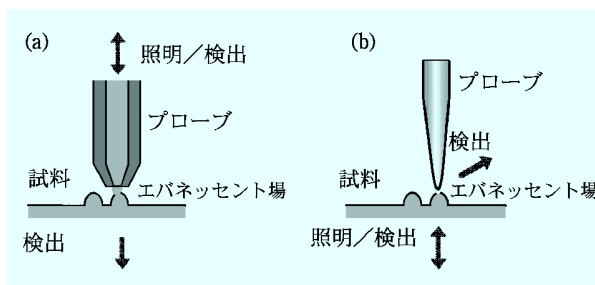


図9 近接場プローブ

出部については従来の光学顕微鏡技術がそのまま利用することができる。また、近接場顕微鏡を分光器等と接続することで、波長スペクトル、時間分解スペクトルなどの測定あるいはマッピングを超解像化できる。

### 5.1.3 近接場プローブ

近接場プローブは試料に局在したエバネッセント場を伝搬光に変換する、あるいはエバネッセント場を生成し試料を照明する光学素子である。プローブにより光はナノメトリックな領域に閉じ込めることができるので、光の回折限界を超える空間分解能を実現する。これまで提案されてきた代表的な近接場プローブについて紹介する。

#### (1) 微小開口プローブ<sup>3)</sup>

先鋭化した光ファイバーに金属薄膜（多くはアルミニウム）をコーティングしその先端に微小な開口を施した近接場プローブである [図9(a)]<sup>22)</sup>。市販されている近接場顕微鏡にはこれを用いたものが多く見られる。ファイバーの先鋭化は、化学的なエッチング、加熱切断、あるいはその兼用で実施される。微小開口は、先鋭化後、金属フィルムを斜め方向から蒸着することで作製できる。長所は微小開口を通して試料を照明することから、迷光等を軽減できることが挙げられる。一方、空間分解

能が金属薄膜の skin depth と光吸収の関係により 50 nm 程度に制限されることと、光の利用効率が低いことが短所である。

## (2) 金属プローブ

金属プローブは金属針の先端をナノメートルスケールにまで先鋭化した近接場プローブである [図 9(b)]<sup>23)</sup>。近接場光の検出に開口を用いないので、apertureless プローブあるいは散乱型プローブとも呼ばれる。この金属プローブを試料に近接させ、光を照射すると、その先端に先端径程度の微小な光スポットが形成される。この微小光スポットは、局所的な表面増強プラズモンが生成されることにより生じることから、入射場に対して 100 倍以上に増強されている。光学的な空間分解能がプローブ先端径で決まることから、10 nm 以下の空間分解能も実現できる。最近では、この金属プローブを用いてラマン分光、2 光子励起蛍光等、近接場分光等への適用が積極的になされている。ただし、背景光がノイズ成分となり SN 比を低下させることがあるので、照明方法の最適化、金属プローブを微小振動させることによるロックイン検出、多光子過程の利用等により、背景光を抑圧する必要がある。

## 5.2 近接場ラマン分光法<sup>24)</sup>

試料からのラマン散乱光を分光計測することで、分子のキャラクタリゼーションや分子の構造解析あるいは半導体等の固体物性の評価を行うことができる。ただし、ラマン散乱の散乱断面積 ( $\sim 10^{-30} \text{ cm}^2$ ) は蛍光の吸収断面積 ( $\sim 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) よりはるかに小さく、検出できる光子数は極めて少ない。したがって、このラマン散乱光を元々検出する光子数の少ない近接場観察するには、先に述べた金属プローブを用いることで、光子数を増強することが必要である。

図 10 に、カーボンナノチューブ (CNT) の近接場ラマンスペクトルを金属プローブにより測定した例を示す。図 10(a) は、金属プローブを CNT に近づけ光を局所的に増強することで測定した近接場ラマンスペクトル

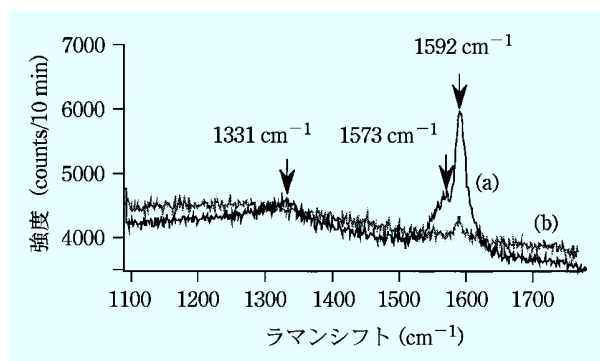


図 10 G-band の CNT の近接場ラマンスペクトル

である。図 10(b) に、金属プローブを CNT から離して測定した通常の顕微ラマンスペクトル (ファーフィールド測定) を示す。図 10(a) では、局所増強場を用いることで、 $1592 \text{ cm}^{-1}$  に G-band (グラファイト構造に起因する振動モード) のピークが観察される。G-band 領域に単一のローレンツ型ピークをもつグラファイトをチューブ状にすることで CNT は構成されることから、CNT の G-band は螺旋度 (カイラリティー) に依存して、複数のローレンツ型ピークから構成されることが知られている。図 10(a) では、G-band を三つのピークに分離できることから、半導体性を有する CNT であることがわかる。

図 11(a) に、radial breathing mode (RBM) と呼ばれる、CNT の直径に依存したラマン散乱光の近接場スペクトルを測定した結果を示す<sup>25)</sup>。図 11(b) は金属プローブを試料から離して得たラマンスペクトルである。これら結果から、 $165.2 \text{ cm}^{-1}$  のラマンピークだけが金属プローブにより近接場増強され、それ以外のピークは増強されないことがわかる。RBM の振動数 ( $\omega$ ) は、CNT の直径 ( $d$ ) に逆比例 ( $\omega = 248/d$ ) することから、金属プローブ直下には直径 1.50 nm の CNT が存在すると結論づけることができる。さらに、カーボンナノチューブのエネルギーギャップと直径の関係を示す片浦プロットと照らし合わせると、検出した CNT のカイラリティーが (17, 4) であると推定される。なお、 $165.2 \text{ cm}^{-1}$  以外の RBM は、照明用に用いた対物レンズの集光スポットによって励起されたファーフィールド領域にある CNT からのラマン散乱光によるものである。

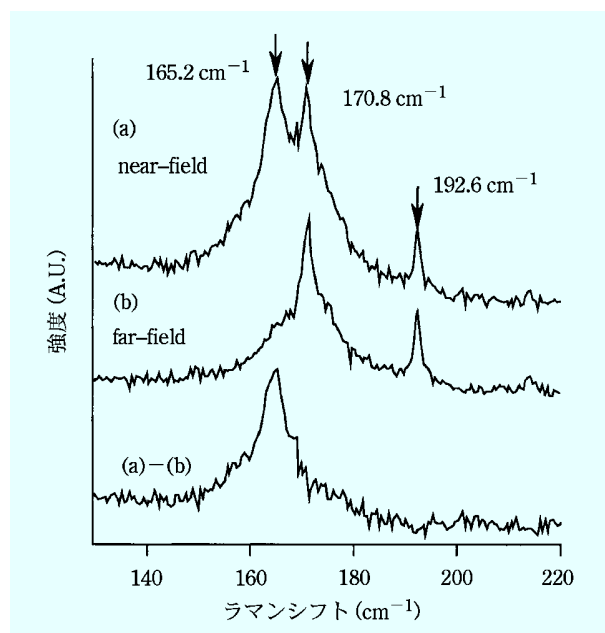


図 11 RBM モードの CNT の近接場ラマンスペクトル



## 6 おわりに

走査プローブ顕微鏡を用いたナノスケール分析手法について紹介してきた。トンネル電流を用いた走査トンネル顕微鏡, van der Waals 力を検出する原子間力顕微鏡, 近接場光を検出する近接場顕微鏡, それぞれの動作原理, 構成, 分析手法について述べてきた。走査トンネル顕微鏡, 原子間力顕微鏡は原子分解能を達成し, 原子像の観察だけではなく, 原子種, 分子種の同定も可能で, さらに一原子, 一分子の操作, 反応制御装置としても利用が始められている。近接場顕微鏡は現段階では空間分解能については原子レベルにまで達していないが, これまでに培われてきた分光学的手法をそのまま用いることができ, 走査プローブ顕微鏡の中で分光学的分析機能をもたせたナノ評価装置として位置づけることができよう。空間分解能をもう1~2桁あげることができれば, 光を利用した1分子の観察も夢ではない。そのためには原子スケールに光を閉じ込めることのできるチップ形状の設計と作製法の確立が急務であり, 今後の展開が期待される。

### 文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1982).
- 2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- 3) D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651 (1984).
- 4) ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編: “ナノテクノロジーハンドブック”, (2003) (オーム社).
- 5) R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein: *Surf. Sci.*, **181**, 295 (1987).
- 6) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho: *Science*, **280**, 1732 (1998).
- 7) 内田裕久: 応用物理, **71**, 1277 (2002).
- 8) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1724 (1999).
- 9) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, H. Ueba: *Science*, **295**, 2055 (2002).
- 10) 上羽 弘, 米田忠弘, 川合真紀: 日本物理学会誌, **58**, 29, (2003).

- 11) Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 126104 (2002).
- 12) F. J. Giessibl: *Science*, **267**, 68 (1995).
- 13) Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita: *Science*, **270**, 1646 (1995).
- 14) S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki, C. B. Mooney: *Appl. Surf. Sci.*, **157**, 222 (2000).
- 15) T. Minobe, T. Uchihashi, T. Tsukamoto, S. Orisaka, Y. Sugawara, S. Morita: *Appl. Surf. Sci.*, **140**, 298 (1999).
- 16) A. Sasahara, H. Uetsuki, H. Onishi: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1 (2001).
- 17) N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara, S. Morita: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 6102 (2003).
- 18) 河田 聡: 光学, **21**, 766 (1992).
- 19) S. Kawata, ed.: “Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons”, (2001), (Springer, Heidelberg).
- 20) E. Wolf, M. Nieto-Vesperinas: *J. Opt. Soc. Am. A*, **2**, 886 (1985).
- 21) S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie, eds.: “Nano-Optics”, (2002), (Springer, Heidelberg).
- 22) E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak: *Science*, **251**, 1468, (1991).
- 23) Y. Inouye, S. Kawata: *Opt. Lett.*, **19**, 159 (1994).
- 24) 井上康志, 河田 聡: 分光研究, **51**, 276 (2002).
- 25) N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, S. Kawata: *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 174 (2003).



井上康志 (Yasushi INOUE)

大阪大学大学院生命機能研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)。大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。<現在の研究テーマ>近接場光学・振動分光学・原子光学ならびにそれら応用に関する研究。

E-mail: ya-inoue@ap.eng.osaka-u.ac.jp



河田 聡 (Satoshi KAWATA)

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)。大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士課程修了。工学博士。<主な著者>“光学技術ハンドブック”(共編)(朝倉書店)。

E-mail: skawata@skawata.com

### 会員の拡充に御協力を!!

本会では, 個人(正会員: 会費年額 9,000 円+入会金 1,000 円, 学生会員: 年額 4,500 円)及び団体会員(維持会員: 年額 1 口 79,800 円, 特別会員: 年額 30,000 円, 公益会員: 年額 28,800 円)の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら, ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきましては, 下記に御連絡いただければ直ちに御案内致します。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (株)日本分析化学会会員係

[電話: 03-3490-3351]