

走査型近接場顕微鏡の表面化学への応用

藤平 正道・物部 浩達

走査型近接場光学顕微鏡 (scanning near-field optical microscope: SNOM) の進歩により、波長以下の領域での光学的性質が研究されるようになってきた。特にここ数年、分子レベルでの表面の画像化や分子のスペクトル情報 (例えば蛍光) の検出、表面のナノメートルサイズの加工や化学修飾に大きな能力を秘めている SNOM 技術に注目が集まっている¹⁾。ここで、種々の分子デバイスの構築に関して単分子膜の研究は重要である。また、後者の微小領域での光化学反応による、微細加工技術や高密度記録への応用も期待される分野である。筆者らはこの LB (Langmuir-Blodgett) 膜などの単分子膜に対する研究法としての SNOM 技術や、局所表面化学への応用について研究を進めている。

1. 走査プローブ顕微鏡

1981年のIBMチューリッヒ研究所(スイス)のBinnigとRohrer²⁾による走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)の発明以来、ピエゾ(圧電)素子によって可能となった x , y , z , 3次元方向への微小な距離の駆動と、微小な針先と試料間の距離にきわめて敏感なある物理量(たとえばトンネル電流)との組み合わせによって種々の走査プローブ顕微鏡(scanning probe microscope: SPM)がその後急速に発明されてきた。トンネル電流以外の物理量としては、原子間力、磁気力、摩擦力、静電気力などが今日広く用いられている。このうち、トンネル電流と原子間力の z 方向への移動による変化は急峻で垂直方向の分解能が高

い。したがってSTMや原子間力顕微鏡³⁾(atomic force microscope: AFM)の x - y 面内分解能も高い。その結果、今日では個々の原子や分子を見ることができるようになった。STMやAFMはこのように分子や原子を観察するだけでなく、最近では個々の分子や原子を動かすことも可能とした。

ここで、光を先端を尖らせた光ファイバーに導き試料表面を走査させるいわゆるSNOM、あるいはエバネセント波を先端を尖らせた光ファイバーでピックアップする光STM(photon scanning tunneling microscope: PSTM)の研究も進み、回折限界を超えた分解能で、光学顕微鏡像も得られるようになった。

筆者らは、1990年から本格的にナノスペクトロスコピーとしてのSPMの研究を開始し、摩擦力顕微鏡(scanning friction force microscope: FFM)ではスイスのバーゼル大学のGüntherodtと共同研究を進めている。走査型表面電位顕微鏡(scanning surface potential microscope: SSPM)、走査型近接場光学原子間力顕微鏡(scanning near-field optical atomic force microscope: SNOAM)、走査型近視野蛍光分光法(scanning near-field fluorescence spectroscopy: SNFS)などはセイコーインスツルメンツと共同で研究開発を進めている。これらSTMにはじまるAFMなどのSPMは、従来の蛍光顕微鏡や、プリュースター角顕微鏡や電子顕微鏡などの遠視野法による顕微分光法とは異なり、空間分解能が波長の回折限界によって支配されず、高い解像度が得られる。

1.1 走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM)

SNOMの研究はSTMやその他のSPMの研究に比べその歴史は古く、原理は1928年にSynge⁴⁾により提

東京工業大学生命理工学部生体分子工学科 (〒226 横浜市緑区長津田町 4259)
E-mail: mfujihir@bio.titech.ac.jp

唱されたが、実験装置等の周辺技術が未熟であったため、その後もしばらく実現されずに時が過ぎた。1956年にはO'Keefe⁵⁾により同じような提案がなされた。近接場法により電磁波の回折限界をやぶることが可能なことは、1972年にAshとNicholls⁶⁾によりマイクロ波を用いて実験的に確かめられた。可視光領域におけるSNOMの研究は1980年代前半からIBMチューリッヒのPohl⁷⁾やドイツのFischer⁸⁾、米国コーネル大学のLewis⁹⁾らによって少しずつ報告されるようになってきた。特にAT&TのBetzig^{10,11)}らは光ファイバーを利用し、剪断力によりプローブ先端と試料表面間の距離を精密に制御することによりSNOMに大幅な改良を加え、空間分解能も波長の1/40以下に達した。この他に光STMはフランスのCourjon¹²⁾らと米国のFerrell¹³⁾らにより独立に提案されたが、大津¹⁴⁾らはエッチングによる光ファイバーの先端尖鋭化により高い空間分解能を得ている。

SNOMではこれから述べるように、ナノメートルスケールでの試料表面の光学的情報を得ることができる。すなわち屈折率・吸光度分布だけでなく、反射率や蛍光の分布、偏光特性など、試料の微小領域での情報を検出することが可能である。また、光化学反応のための微小な励起光源としての利用も可能であり、光高密度記録や、光微細加工への応用の研究も進んできている。

2. 研究の具体例

2.1 走査型近接場光学原子間力顕微鏡 (SNOAM)

SNOMの面分解能は、(1)ピンホールまたは光ファイバー先端の開口の大きさ、(2)開口端と試料面との距離

により決定され、用いられる光の波長には依存しない。したがって、(1)プローブの微小開口部をいかにして作るか、(2)開口と試料面との距離をいかに小さく保つか、が鍵であった。ただし、開口部を小さくすると当然ながら出てくる光量も急激に低くなる。現在、効率よく小さな開口端から光を出すための先端形状の研究などが進んでいる。光ファイバープローブの尖った先端部の作製には、CO₂レーザーとガラスキャピラリーからのパッチクランプ製造装置を流用した伸長機による加熱伸長¹¹⁾、フッ化水素酸溶液などを用いた選択的エッチングによるコア部の尖鋭化¹⁴⁾が広く採用されている。光STMには尖鋭化された光ファイバーをそのまま用いることもできるが、通常SNOM用には、金属アルミなどによる側壁の被覆による開口部形成が標準的に採用されている。

プローブ開口部と試料表面との距離制御には、初期にはSTMが用いられてきたが、最近ではAFMあるいはそれに関連する方法が広く採用され、現在Betzigらにより開発された、尖鋭化された光ファイバーを共振振動数で小さく振動させながら、試料表面に垂直な線に沿って接近させ、剪断力による振幅の変化により距離を制御する方法が用いられている。振幅の検出には光や圧電素子を用いる方法がもっぱら採用されている。

筆者らは図1に示すように尖鋭化した光ファイバーを根元の部分で緩やかに曲げ(曲率半径mm程度)、その近くを研磨して光てこの反射鏡として用い、SNOM用の光ファイバーとして用いると同時に、AFM用のカンチレバーとしても働くようにした。先端部から反射鏡付近までを金属アルミのスパッターで被覆し、曲げや尖鋭

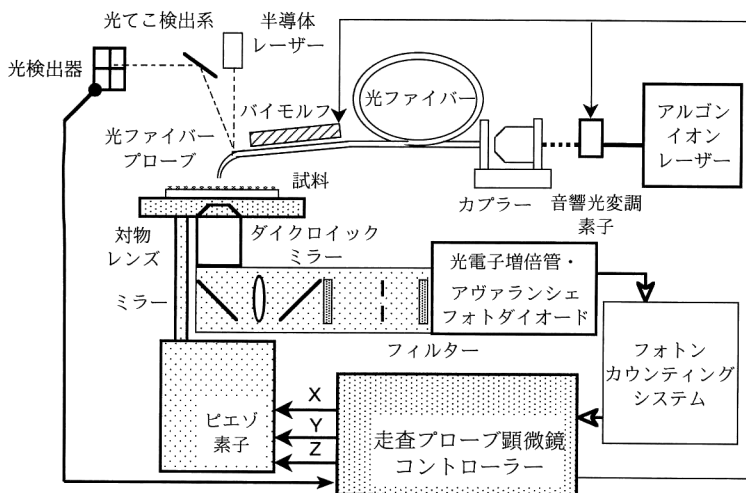


図1 尖鋭化した光ファイバーをSNOM用の光ファイバーとして用いると同時に、AFM用のカンチレバーとしても働くようにしたSNOAMの概略図。

化による光の漏れを軽減させるとともに、反射鏡の反射率を増加させた。このプローブは非接触型 AFM 用のカンチレバーとしても共振振動数、 Q 値ともに良好な特性を示し、光ファイバー先端と試料表面との数十 nm 以内の距離制御も容易であった。筆者らはこの方法を SNOAM¹⁵⁾ と命名した。

2.2 走査型近視野蛍光分光法 (SNFS)

試料が蛍光物質の場合、SNOAM 装置を用いて、フィルターなどで励起光 (照射光) をカットして集光することにより、蛍光分布像が得られる。すなわち、試料表面に近接させた微小開口をもつファイバープローブから照射された励起光による試料からの蛍光を、装置に組み込んだ対物レンズに試料背面より効率よく集光し、集めた蛍光をダイクロイックミラー・フィルターを通して光電子増倍管 (PMT) やアバランシフォトダイオード (APD) に導き、試料表面を走査しながら蛍光強度を x - y 平面上に描画すれば、AFM 像と同時に蛍光顕微鏡像が得られる。

SNOAM による走査型近視野蛍光顕微鏡では、蛍光顕微鏡の観察のほか、局所領域の蛍光スペクトル測定も可能である¹⁶⁻¹⁸⁾。また、ピコ秒パルスレーザーを用いての微小局所領域での蛍光寿命測定や過渡吸収測定なども試みている。

図 2 には、蛍光色素を含んだポリスチレン微小球と、サイズのことなる無蛍光なポリスチレン微小球の混合物をカーバークラス上に分散させた試料の、SNOAM に

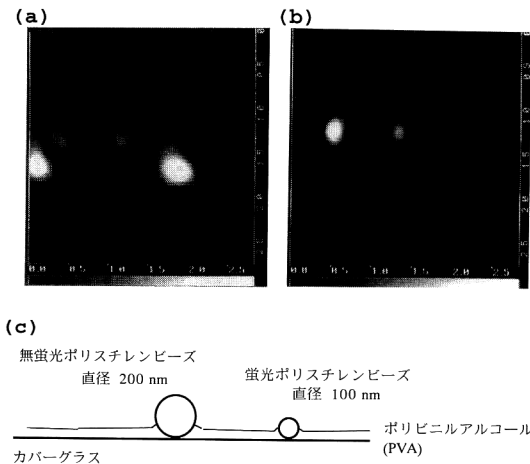


図 2 蛍光性と無蛍光な混合ポリスチレン微小球をカーバークラス上に分散させた試料の SNOAM による AFM 像 ($2.7 \mu\text{m} \times 2.7 \mu\text{m}$) (a) と、(a) と同時に観察された蛍光強度分布像 ($2.7 \mu\text{m} \times 2.7 \mu\text{m}$) (b)、試料の模式図 (c)。

よる AFM 像 (a) と蛍光像 (b) を示した。このように、地形図像では確認できなかった 2 種類のビーズにおける蛍光色素の有無を、同時測定された蛍光強度像により認識することが可能であり、走査型近視野蛍光顕微鏡装置としての性能を確認できた。

2.3 多機能プローブによる走査型近接場光学顕微鏡

光ファイバープローブをエッチングによりファイバー径を減じることで、従来の 100 分の 1 以下という低いバネ定数のプローブの作製が可能となった¹⁹⁾。この光ファイバープローブは空中でも液中でも良好な機械的特性が得られる。この細いプローブを SNOM に応用することにより、SNOAM 装置で光学的情報と地形情報の他に、摩擦力や表面電位などの他の SPM 情報を測定することが可能である。ここで、SNOAM 装置で FFM 測定を行った例を示す。

FFM 自身はまだ、分光法または分析法とよばれるまでには、その分子的機構が十分には明らかにされていない。しかし、筆者らのこれまでの研究結果によれば、摩擦力は表面の化学種に大きく依存しており^{20,21)}、化学的識別法 (定性分析) のひとつとなりうることを示されてきた。同一化学種からなる試料表面でも、荷重、走査速度、材料の力学的物性 (弾性率、粘性など)、プローブチップの表面化学種、実験雰囲気などの条件にも複雑に依存する。空間分解能の点では、これまでの研究により分子分解能があることがわかっている。

図 3 に AFM, FFM の原理を示した^{22,23)}。先端の尖

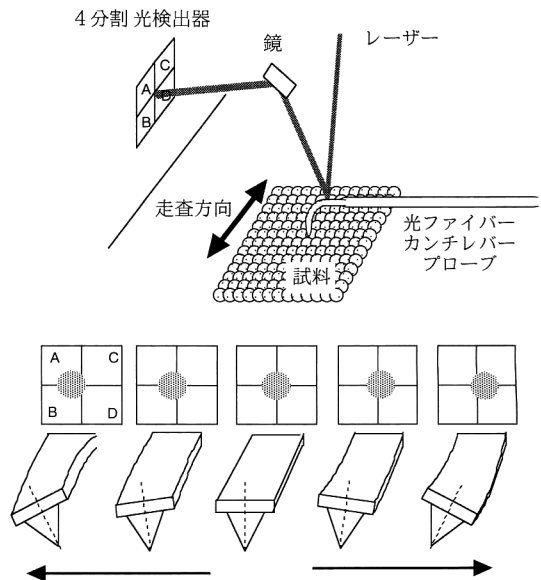


図 3 AFM, FFM の測定原理。

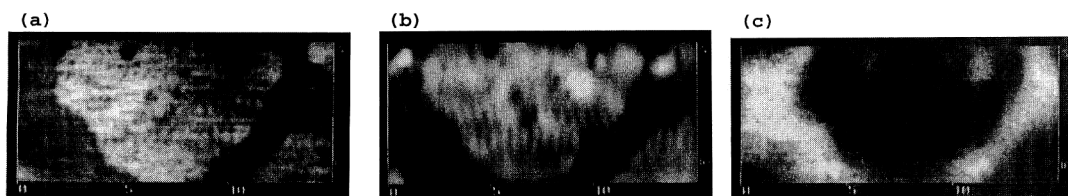


図4 固相-液相に相分離したNBD-PEのLB単分子膜の、(a) AFM像 ($6\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$), (b) FFM像 ($6\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$), および(c) 対応する蛍光強度分布像 ($6\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$).

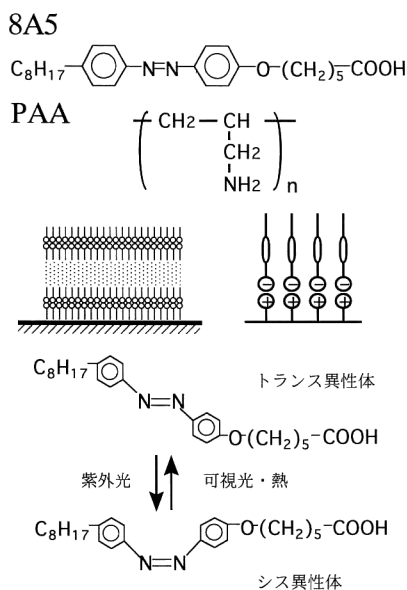


図5 フォトクロミックなアゾベンゼン誘導体分子をLB膜化した系でのシス-トランス光異性化反応。

った細いプローブが試料表面を走査するとき、表面の凹凸による面に垂直な力のほかに、走査方向に沿って横方向の力（摩擦力）も受ける。この両方の力の成分は図に示した光てこ法の4分割フォトダイオードの、上下 $((A+C)-(B+D))$ 、および左右の出力差 $((A+B)-(C+D))$ として各々検出される。したがってAFMの地形像とFFMの摩擦像を同時に観察することができる。FFM装置の開発は1990年までに3グループで独立に行われ、現在では市販のAFM装置の付属品として入手できるようになっている。ただし、lateral force microscope（略してLFM）とよばれる場合もある。

図4に固相-液相に相分離したNBD-PEのLB単分子膜を、この新しい多機能光プローブで観察した像を示した²⁴⁾。このように、地形像、光学情報、摩擦力分布像を同時に得られるといったSNOMと他のSPM技術との組み合わせで、より多方面からの試料表面の解析を行う

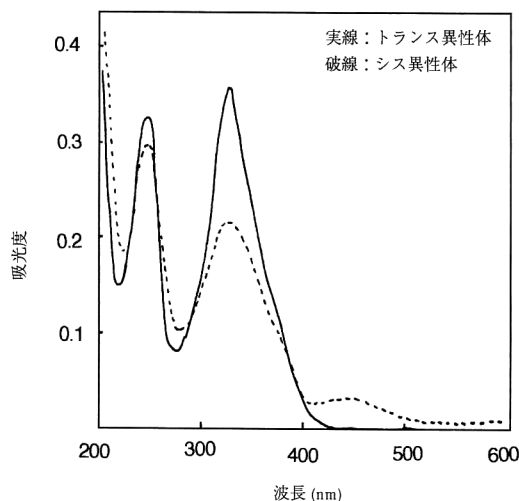


図6 アゾベンゼン誘導体分子のシス体とトランス体での吸収スペクトル。

ことが可能となる。

時間分解蛍光スペクトルについても研究が進められており、蛍光寿命測定も行われている。蛍光測定のみならず、過渡吸収測定なども可能である。

3. SNOMによる局所表面光化学・光記録

現在用いられている光記録系では、レーザー光の集光に対物レンズを用いているため光の回折限界が記録の高密度化の制限となっている。回折限界は使用する光の波長により、書き込み光の波長をいかにして短くするかが研究の中心となってきた。ところで、SNOMでは使用する光の波長によらず用いるプローブの開口径とプローブ端と試料表面との距離によってのみ光のスポット径が制限される。

SNOMによる高密度光書き込み・読み出し系として、大津と筆者ら²⁵⁾はフォトクロミックなアゾベンゼン誘導体分子（図5）をLB膜化した系を用い、シス-トランス光異性化反応を利用した光子・モードの

CMPTS

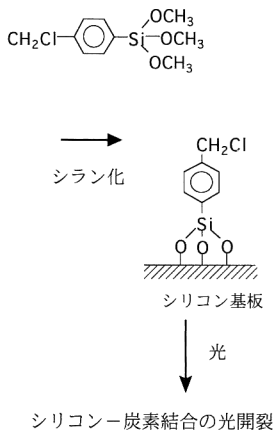


図7 CMPTSの構造式および光解裂反応。

書き換え可能な光記録を行った。350 nmの近接場露光により、アゾベンゼン誘導体分子のトランス体の一部がシス体に変換され、強度を弱くした350 nmの光を用いてシス体とトランス体に対する吸光度の違いを利用して読み出しを行った(図6)。

ここでは、シス-トランス光異性化が容易に起こるように、ポリイオンコンプレックスLB法により薄膜を作製した²⁶⁾。原理的にはかなり超高密度な光記録が可能であるが、まだ媒体への書き込み時間が長いなど問題があり、新たな記録媒体の開発が待たれている。

これに先立ち、Betzig²⁷⁾らはヒート・モード記録である光磁気(MO)記録をSNOM装置で行い、記録媒体としてCo/Pt多層膜を用いて60 nm以下のビット生成を行った。また、保坂らによる相変化記録なども行われている。入江²⁸⁾らは熱安定性、繰り返し耐久性、高速応答性などの利点をもつジアリールエテン誘導体を用いた近接場光記録媒体を開発し、SNOMにより書き換え可能なフォトンモード光記録を行った。

紫外光を用いた光リソグラフィーの例として、Lewis²⁹⁾らはSTM制御を行いつつ、ガラスマイクロピペットを用いArFレーザー光を導きフォトレジストを加工した。筆者³⁰⁾らもSNOAMとHe-Cdレーザーを用いて化学修飾表面の光化学分解を利用した記録・加工、およびFFMによる光化学反応表面の観察を行った。光化学媒体にはChloromethylphenyltrimethoxysilane (CMPTS)を用い、図7に示すようにこれをシリコン基板上に化学修飾した後、光ファイバー端より放射される紫外光によってSi-C結合間を近接場露

光することにより光解裂させた。読み出しには、FFMを用いることにより高分解能で観察することができる。このようにSNOMによる表面加工を行うとともに、他のSPM技術をSNOMの評価に使えることを示した。

以上のようにSNOMは光の回折限界を回避し、波長以下の分解能を提供するものとして、高密度記録技術や比較的容易な光リソグラフィー技術への高いポテンシャルを秘めているといえよう。

SNOMは大いに注目されているが、それは分子スケールの世界の光学的情報を与えるとともに、局所的な光源としても利用できるからである³¹⁾。上に述べてきたように、SNOMは従来の光源と比べて、使用する波長の回折限界による制限を受けることなく微小な光源として用いることができ、局所情報や微小領域への光による働きかけが可能である。これらの技術を支える、SNOM装置はもちろん、近接場領域での光化学反応に適応するレジストや記録媒体などの新機能材料等のよりいっそうの開発が待たれている。最後にSNOAMの開発にご協力いただいたセイコーインスツルメンツの村松宏、千葉徳男、山本典孝、安宅龍明氏に感謝する。

文 献

- 1) H. Heinzelmann and D. W. Pohl: Appl. Phys., **A59** (1994) 89.
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., **49** (1982) 57.
- 3) G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber: Phys. Rev. Lett., **56** (1982) 930.
- 4) E. H. Syng: Philos. Mag., **6** (1928) 356.
- 5) J. A. O'Keefe: J. Opt. Soc. Am., **46** (1956) 359.
- 6) E. A. Ash and G. Nicholls: Nature, **237** (1972) 510.
- 7) D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz: Appl. Phys. Lett., **44** (1984) 651.
- 8) U. Ch. Fischer: J. Vac. Sci. & Technol., **B3** (1985) 386.
- 9) A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian and A. Muray: Ultramicroscopy, **13** (1984) 227.
- 10) E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner and R. L. Kostelak: Science, **251** (1991) 1468.
- 11) E. Betzig and J. K. Trautman: Science, **257** (1992) 189.
- 12) D. Courjon, K. Sarayeddine and M. Spajer: Opt. Commun., **71** (1989) 23.
- 13) R. C. Reddik, R. J. Warmack and T. L. Ferrell: Phys. Rev., **B39** (1989) 767.
- 14) S. Jiang, N. Tomita, H. Ohsawa and M. Ohtsu: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 2107.
- 15) H. Muramatsu, N. Chiba, T. Ataka, H. Monobe and M. Fujihira: Ultramicroscopy, **57** (1994) 141.
- 16) M. Fujihira, H. Monobe, H. Muramatsu and T. Ataka: Chem. Lett., **1994** (1994) 657.
- 17) M. Fujihira, H. Monobe, H. Muramatsu and T. Ataka: Ultramicroscopy, **57** (1995) 118.
- 18) M. Fujihira, H. Monobe, N. Yamamoto, H. Muramatsu,

- N. Chiba, K. Nakajima and T. Ataka: *Ultramicroscopy*, **61** (1995) 271.
- 19) H. Muramatsu, N. Chiba, N. Yamamoto, K. Homma, T. Ataka, M. Shigeno, H. Monobe and M. Fujihira: submitted to *Ultramicroscopy*.
 - 20) R. M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Lüthi, L. Howald, H. -J. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh: *Nature*, **359** (1992) 133.
 - 21) E. Meyer, R. M. Overney, D. Brodbeck, L. Howald, R. Lüthi, J. Frommer, H. -J. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh: *Thin Solid Films*, **220** (1992) 132.
 - 22) G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2089.
 - 23) O. Marti, J. Colchero and J. Miynek: *Nanotechnology*, **1** (1990) 141.
 - 24) M. Fujihira, H. Monobe, A. Koike, G. R. Ivanov, H. Muramatsu, N. Chiba, N. Yamamoto and T. Ataka: submitted to *Ultramicroscopy*.
 - 25) S. Jiang, J. Ichihashi, H. Monobe, M. Fujihira and M. Ohtsu: *Opt. Commun.*, **106** (1994) 173.
 - 26) K. Nishiyama and M. Fujihira: *Chem. Lett.*, **1988** (1988) 1257.
 - 27) E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder and C. -H. Chang: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 142.
 - 28) M. Hamano and M. Irie: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 1764.
 - 29) M. Mudman, A. Lewis, A. Mallul, V. Haviv, I. Turovets, A. Schemelinin and I. Nebenzahl: *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 4379.
 - 30) M. Fujihira, H. Monobe, H. Muramatsu and T. Ataka: *Ultramicroscopy*, **57** (1994) 176.
 - 31) 藤平正道: 蛋白質 核酸 酵素, **39** (1994) 947.

(1997年6月18日受理)