

ラジアル偏光ビームを用いた SHG 顕微計測

新岡 宏彦*・蘆田幸一郎**・吉木 啓介***・荒木 勉**・橋本 守**

SHG Microscopy Excitation with Radially Polarized Beam

Hirohiko NIIOKA*, Koichiro ASHIDA**, Keisuke YOSHIKI***, Tsutomu ARAKI** and Mamoru HASHIMOTO**

Reflection absorption spectroscopy has been utilized to effectively observe organic films/molecules on metal substrate though the spatial resolution is restricted because high incident angle is required. For sensitive measurement of the film/molecules with microscopic resolution, we applied a radially polarized beam. With the combination of SHG microscopy due to its inherent surface sensitivity, enhanced SHG imaging of self-assembled monolayer (SAM) on Pt substrate was realized. Radially polarized beam enhanced the signal from SAM approximately 4 times comparing linearly polarized beam. This enhancement technique might be applied to various metal substrates.

Key words: second harmonic generation (SHG), imaging, radially polarized beam, self-assembled monolayer (SAM)

近年、有機物半導体・伝導体の発展と有機薄膜の成膜技術の発展に伴い、有機薄膜を用いたデバイスの開発が盛んに行われている。このようなデバイスの評価・解析では、わずかな分子層や微細なパターンが対象となるため、より高感度かつ高分解能の計測方法が望まれている。

金属上の有機薄膜計測にはさまざまな手法があるが、高感度反射分光法は簡便な手法として広く用いられている^{1,2)}。高感度反射分光法では、P偏光の光を金属表面に高角度で入射させ、入射光と反射光の干渉による増強効果を利用して、高感度に金属基板上薄膜を計測する。しかしながら、光を集光せず入射させる手法であるため、空間分解能は制限されており、波長程度あるいは波長以下の空間分解能で観測を行うことは望めなかった。

われわれはラジアル偏光を高感度反射法へ応用し、金属基板上有機単分子膜の高感度・高空間分解能計測およびイメージングを行った。また、このとき、非線形光学効果のひとつである第二高調波発生 (SHG: second harmonic generation) を組み合わせ、顕微鏡の高分解能化を行った。

1. ラジアル偏光ビーム照射による電場増強

ラジアル偏光ビームとは、図1(a)に示されるような、光軸に対して放射状に広がった偏光分布をもつビームのことである。ラジアル偏光ビームを基板上に集光すると、すべての光をP偏光として照射することができ、焦点において電場が増強され、金属基板表面上の分子を高感度に観察することが可能となる。また、高角度で入射される成分ほど効率よく電場増強を誘起できるので、NAの高いレンズでの集光や、輪帯瞳を用いた高角度成分のみの照射を行うことによって、より高効率に電場増強効果を得ることが可能となる。これに対し、直線偏光ビームを金属基板上に集光すると、すべてがP偏光成分とはならず、一部S偏光成分を含んでしまう(図1(b)Y'軸上の偏光成分)。S偏光の光は金属基板内部の自由電子によってその電場が相殺されてしまうため、基板上に光電場を形成することができず、金属基板上の分子を効率よく励起することができない。

*大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター (〒560-8531 豊中市待兼山1-3) E-mail: niioka@insd.osaka-u.ac.jp

**大阪大学基礎工学研究科 (〒560-8531 豊中市待兼山1-3)

***兵庫県立大学工学研究科 (〒671-2201 姫路市書写2167)

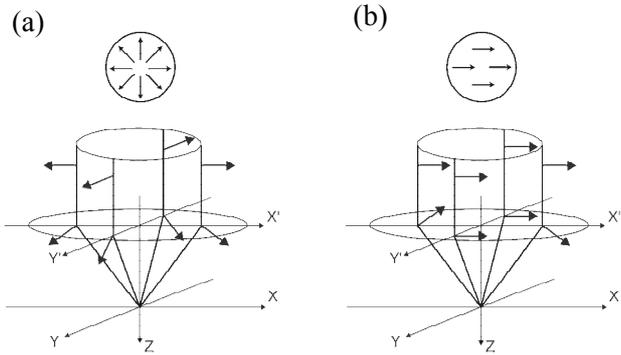


図1 ラジアル偏光ビーム(a)と直線偏光ビーム(b)の集光の様子。

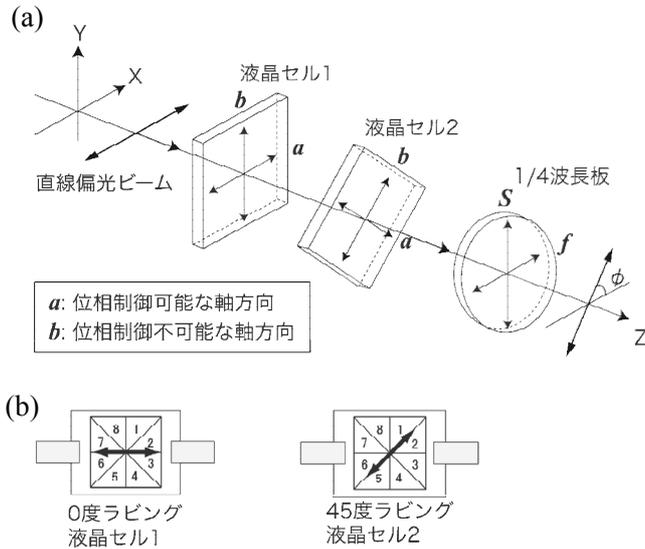


図2 (a) 偏光モードコンバーターの光学配置, (b) 八分割液晶素子。

2. 液晶モードコンバーターによるラジアル偏光ビームの生成

われわれはこれまでに、機械的な駆動機構がなく、電気的な液晶制御によってさまざまな偏光パターンの形成が可能な八分割液晶モードコンバーターを作製し、顕微鏡観察への応用を行ってきた³⁻⁵⁾。液晶モードコンバーターの光学配置は、図2のように2つの液晶素子と四分の一波長板が並んだ配置となる。液晶素子のa, b方向はそれぞれ異常光、常光の偏光方向を示しており、a方向は電圧制御によって位相遅延量の制御が可能である。

ラジアル偏光が生成される過程について、八分割液晶素子の1つの素子にX方向の直線偏光ビームが入射した場合を考える(図2(a))。液晶セル1によって位相遅延を受けるが、透過後の光はX方向の直線偏光であり、今は液晶セル1については考えないでおく。次に、光が液晶セル2を透過すると、液晶セル2は液晶セル1に対して45度回転し

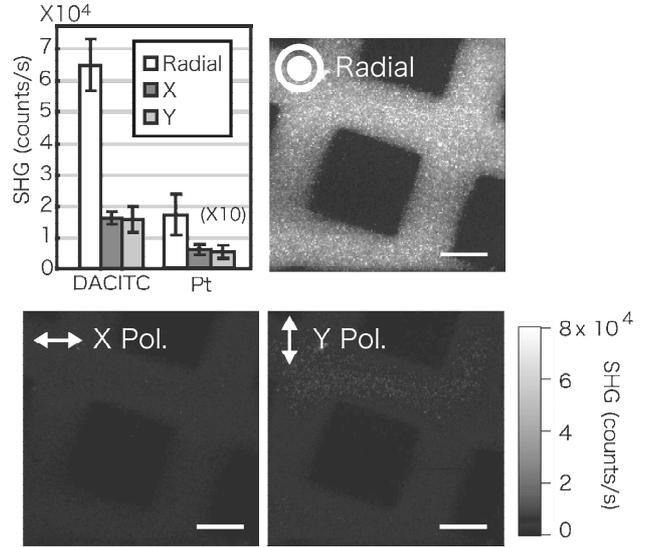


図3 Pt基板上DACITC単分子膜からのSHG強度とPt基板上SAM分子のSHG像。

た配置をとっており、a方向の位相遅延量に応じた楕円偏光が生成される。その後、四分の一波長板を透過すると、楕円偏光は直線偏光ビームに変換される。このとき、直線偏光ビームの回転角度 ϕ は液晶セル2に印可する電圧で制御可能であるため、液晶セル2と四分の一波長板により、任意の角度をもった直線偏光を生成することができる。よって、図2(b)のような八分割の素子を用い、直線偏光ビームをそれぞれの素子によって適当な角度に回転させ、放射状のパターンをもった偏光を生成できる。さらに、液晶セル1で位相遅延を与え、各素子を透過した光の位相を揃えることによって、ラジアル偏光ビームを得ることが可能となる。

3. Pt基板上単分子膜のSHG計測・イメージング

SHG光の発生効率率は光強度の二乗に比例するため、焦点スポット中心付近の光強度の強い部分でしか誘起されず、SHG光を検出することによって回折限界を超えた高分解能のイメージングが可能である。さらに、SHGは二次の非線形光学効果であり、偶数次の非線形光学効果は反転対称性のある物質からは発生しないという特徴がある。そのため、反転対称性が崩れる表面・界面近傍からの情報を選択的に取得できる。電極等に利用される金属有機薄膜デバイスにおいて、界面近傍の分子情報はキャリアの移動等のデバイス性能にかかわる重要な要素である。われわれは、ラジアル偏光ビーム照射とSHG計測を組み合わせ、高感度・高分解能に金属基板上単分子膜の計測およびイメージングを行った。

計測試料として、Pt基板上に作製した単分子膜を用いた。

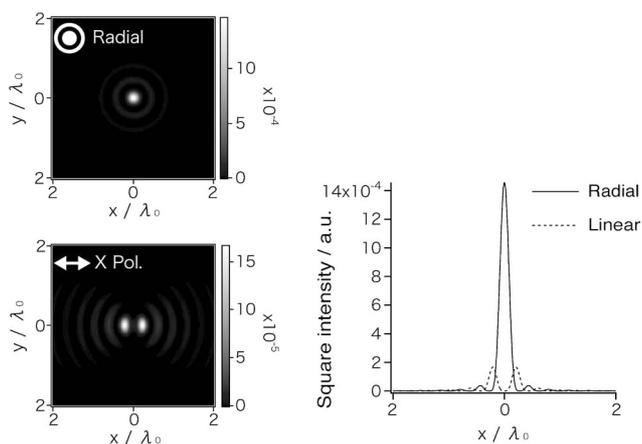


図4 焦点面における光強度の二乗分布とそのラインプロファイル.

単分子膜は DACITC (7-dimethylamino-4-methylcoumarin-3-isothiocyanate) を用いて作製した⁴⁾. 光源には波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーを用い、効率よく電場増強を誘起するために、輪帯照明により高角度成分のみを抽出した. 図3にラジアル偏光ビーム, X偏光, Y偏光を照射した際の, DACITC/Pt および Pt 基板のみから発生する SHG 強度を示す. また, コントロールとして, Pt 基板のみから発生する SHG 強度も同時に示す (計測値の 10 倍の値を表示). 結果から, ラジアル偏光ビームを用いて, DACITC からの SHG 強度を 4 倍程度増強させることに成功した. なお, Pt 基板から発生する SHG 光は, 無視できるほど小さいことがわかる.

さらに, DACITC 単分子膜を UV 露光によってパターンニングし^{4,6)}, 各偏光ビームを用いて SHG イメージングを行った. 図3に示すように, ラジアル偏光ビームを用いた際にグリッド状にパターンニングされた DACITC 単分子膜のイメージを鮮明に観察できた. このように, 本手法を用いることによって, SAM のような 1 分子の厚さしかない微量な有機分子薄膜の顕微観察も可能であることが示された.

4. 焦点スポットにおける SHG 発生効率の計算

数値計算を用いて, ラジアル偏光ビームおよび直線偏光ビームを金属基板上へ集光した際の, 集光スポットにおける SHG 発生効率の比較を行った. まず, ベクトル回折理論に基づいて焦点スポットにおける光強度分布を計算し⁷⁾, 次に, SHG 光の発生効率は光強度の二乗に比例するため, 光強度の二乗を計算した (図4). 波長は 800 nm, 金属は Pt ($n_1=1.516, n_2=1.76-i4.25$), NA は 1.365~1.45 とした.

ラジアル偏光ビームを用いた場合, 強度分布の二乗の積分値は直線偏光ビームを用いた場合に比べて 4.03 倍となり, 計算結果は実験結果とよい一致を示した. また, 直線偏光ビームを用いた際に, 光強度の二乗分布は集光スポットにおいて空間的に広がった 2 つのピークがあるのに対し, ラジアル偏光ビームの場合は先鋭なピークが 1 つだけであることから, ラジアル偏光ビームを用いることによって高分解能の計測が期待できる. これらの結果より, ラジアル偏光ビームを用いることによって, 直線偏光ビームを用いた場合よりも高感度, 高分解能に金属基板上有機分子の計測が可能であると示唆される.

ラジアル偏光ビームと SHG 顕微鏡を組み合わせると, 直線偏光ビームを用いた場合よりも, 金属基板上単分子膜を高感度・高分解能にイメージングした. 本手法は金属基板表面の増強電場を利用した計測手法であるため, その他の非線形光学効果のラマン効果と組み合わせ, 効率よく信号を取得する等の応用が考えられる. また, 金属基板上の分子を効率よく計測するためにプラズモンを用いた手法があるが, Pt のようにプラズモン共鳴波長が紫外領域にある金属に対しては応用が難しい. それに対して, 本手法はさまざまな金属に対して応用可能であると考えられる.

文 献

- 1) R. G. Greenler: "Infrared study of adsorbed molecules on metal surface by reflection techniques," *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 310-315.
- 2) F. M. Hoffman: "Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules," *Surf. Sci. Rep.*, **3** (1983) 107-192.
- 3) 吉木啓介, 阿井川智正, 橋本 守, 栗原 誠, 橋本信幸, 荒木 勉: "小型偏光モード変換器を用いた細胞内小器官の高分解能観察", *生体医光学*, **46** (2009) 698-702.
- 4) M. Hashimoto, K. Ashida, K. Yoshiki and T. Araki: "Enhancement of second harmonic generation from self-assembled monolayers on gold by excitation with radially polarized beam," *Opt. Lett.*, **34** (2009) 1423-1425.
- 5) K. Yoshiki, K. Ryosuke, M. Hashimoto, N. Hashimoto and T. Araki: "Second-harmonic-generation microscope using eight-segment polarization-mode converter to observe three-dimensional molecular orientation," *Opt. Lett.*, **32** (2007) 1680-1682.
- 6) H. Choi, Y. Kang, H. Lee and C. Lee: "Photopatterning of gold and copper surfaces by using self-assembled monolayers," *Curr. Appl. Phys.*, **7** (2007) 522-527.
- 7) K. S. Youngworth and T. G. Brown: "Focusing of high numerical aperture cylindrical vector beams," *Opt. Express*, **7** (2000) 77-87.

(2010年4月15日受理)