プローブで観察するニアフィールド・レーザー顕微鏡

河田 聡*

(1996年9月9日 受理)

Near-field Laser-Scanning Microscope

Satoshi KAWATA*

(Received September 9, 1996)

As a new version of laser-scanning optical microscope, near-field scanning optical microscope or NSOM is getting very popular in microscope-research society. In this review, why and how the NSOM is important in the basic research and the application fields of microscopy. The principle and the new analysis of image formation by NSOM is discussed with some experimental results.

Key words: Near field optics, Evanescent photon, Probe microscopy, Laser microscope.

1. はじめに一フォトンを紹介してみるプローブ顕微鏡

これまで光学顕微鏡は、大気中で水分を含んだまま観察できることなど、その使い易さ故に、広く自然科学研究や産業・医療の現場で用いられてきたが、その最大の欠点は分解能の低さにあった。顕微鏡の目的は少しでも小さなもの、微細な構造を観ることにある。しかし、光学顕微鏡は光を使ってものを観察するため、光の波動性により必然的に、波長の半分(0.3 μm 程度)が、分解して見えるサイズの限界であった。電子顕微鏡の足元にも及ばないのである。

ところが、ここで述べるニアフィールド光学走査顕微鏡(NSOM: Near-field Scanning Optical

Microscope)は、光の波動性の限界を超えて、波長の1/10, 1/100の解像力を持つ光学顕微鏡である。80年代に入って、レーザー走査顕微鏡をはじめ数々の新しい原理が光学顕微鏡の世界に登場しだしたが¹⁻³⁾、その中でもNSOMは、特に画期的かつ革命的であると云える⁴⁾。

NSOMの研究の歴史はSTMやAFMより古く、1928年のSyngeの論文において既にその原理が正確に述べられている。1944年にはBetheが微小開口からの近距離の電磁場(ニアフィールド)を理論解析し、1972年には、AshとNichollsがマイクロ波を用いたNSOMの実験に成功している⁵⁾。しかし、可視域の光学顕微鏡としてのNSOM装置の試作は新しく、STMに少し遅れる⁶⁾。むしろSTMにおけるナノメトリックな制御技術の開発が、NSOMの研究の再開のきっかけとなったといえ

* 大阪大学大学院工学研究科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

* Department of Applied Physics, Osaka University (2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565)

る。それから10年近く、我々のグループを含めて国内外で10程度のグループが研究競争を進めてきたが、STMやAFMと比べて実用化は遅々として進まなかった。このような状態は、ここ2~3年の間に、ようやくそして急速に解決しつつあるが、その理由については後に述べることにしよう。

さて、すでにSTMやAFM等のプローブ走査顕微鏡が実用化されて久しいのに、なぜNSOMが必要か？原子のサイズに対して可視光の波長は3桁以上大きく、それだけの分解能の増倍を得ることは、きわめて困難なことである。また、トンネリングするエレクトロンのみが存在するSTMの環境と異なり、NSOMでは、トンネリング・フォトンよりむしろ伝搬して散乱するフォトンが場を支配しており、その中からトンネリング・フォトンのみを検出しなければならないという難しさがある。同じ像を得るためには、STMやAFMの方が、SN比の観点から圧倒的に有利である。

それでもなお、フォトンを経した走査プローブ顕微鏡が必要である理由は、物質がフォトンのエネルギーに呼応して自分自身を表現することを利用して、物質の分析ができるからであろう。紫外・可視域での発光・吸収スペクトルは原子スペクトルを与え、可視蛍光スペクトルや赤外吸収スペクトルは分子スペクトル情報を我々に与える。AFMやSTMでは主に物質表面のトポグラフィーを示すのに対し、NSOMは、表面に存在する物質の分布状態を教えてくれる。あるいは、極微細加工や超高密度記録等の用途に対しては、フォトリソグラフィーや光メモリなどにおいて実績のある光加工・記録材料を使うことができるというメリットがある。

2. ニアフィールド顕微鏡の光学原理

Fig. 1に、通常のレーザー走査顕微鏡とNSOMの原理図の比較を示す。2つの光学系で異なる点は、試料の上に微小散乱体(プローブ)が存在することだけである。照明光は試料によって回折・散乱あるいは吸収されるが、プローブはこの回折(あるいは散乱、蛍光)場と相互作用して(すなわちその場を乱して)新しい場を形成する。そして、プローブによる場の変化が、対物レンズに

Fig. 1 (a) conventional laser scanning microscope (b) near-field scanning optical microscope.

よって検出器上で観察される。NSOMにおいては、レンズは単にプローブからの光子を集める。したがって、分解能などの像特性はレンズによって決まるのではなく、プローブの大きさやその試料からの距離などで決まる。画像は、プローブを試料上で走査することによって時系列として構成される。

さて、プローブが試料(物質)表面から波長程度以上の距離を走査する場合と、それ以下の距離を走査する場合とでは、像は全く異なる。物質構造から波長より短い距離(ニア・フィールド)においては、微細構造によって形成される不均質で非放射な局在電磁場(エバネッセント場、それを量子化したものはエバネッセント・フォトン)が存在するからである。NSOMは、プローブとエバネッセント・フォトンとの相互作用による画像を構成する。

プローブと試料との相互作用が画像を与えるのであるから、照明は試料側からでも、プローブ側からでもかまわない。Fig. 1(b)に示すように、試料を照明して、その散乱光をプローブから検出する方法をコレクションモード、プローブに光を照射する方法をイルミネーションモードと呼ぶ。

NSOMとして動作させるには、

- 1) プローブが試料に対してそのニアフィールド内に存在すること、および

- 2) エバネッセントフォトンと相互作用するために、プローブの大きさが波長より小さいか、波長より細かい構造を持つこと、

Fig. 2 Configurations of other type of near-field optical microscope : (a) small aperture, (b) fine grating, (c) sharpened probe, (d) sharpened waveguide and (e) metal-coated waveguide.

の2つが必要である。微小散乱体のほか、Fig. 2に示すように、微小開口や微細回折格子⁷⁾、あるいは探針や先端に開口のある導波路などが、プローブとして用いられる。

理想的には、Fig. 1(a)に示したような、観察すべき局所場のみが存在する十分小さい孤立微小散乱体(レーリー粒子)であるべきだが、孤立した散乱体を試料からナノメートルオーダーの距離で制御することは極めて困難である。われわれは孤立した微小プローブを近赤外レーザー光の放射圧を利用して制御するNSOMを開発し、それを用いて、波長より細かい屈折率分布の構造の観察に成功している⁸⁻¹⁰⁾。Fig. 3にその光学系を示す。

1928年の提案をはじめ1972年の実験においても、プローブはFig. 2(a)の微小開口が用いられた。微小開口による検出法では、微小散乱体を用いる場合と比べてバックグラウンド光がないため、コントラストが高いというメリットがある。しかし、観察点以外においても遮光スクリーンが存在するので、プローブをニアフィールドで走査するためには試料面がナノメートルオーダーで平坦でなければならない。これは現実的ではないので、現在では、Fig. 2(c)あるいは(e)のような、探針を用いるのが一般的である。Fig. 2(c)では、プローブを微小に上下振動させてロックイン検出することによって、バックグラウンド光を除く。

Fig. 2(d)および(e)は、イルミネーションモードにおいては照明光を、コレクションモードにおいては散乱光を、プローブの中を導波させる。(d)の場合、波長より短い径のプローブの中を光子を導波させると、その外側に深いしみだし場を

Fig. 3 Near-field optical microscope using a laser-beam-trapped isolated spherical probe.⁸⁾

生じ、結局高い空間分解能が得られない。そこで、(e)のように、誘電体プローブを金属でコートしその外側の光子が導波モードと結合しないようにする方式が、一般的である。しかしこの場合、光はほとんど導波できず、導波した光子も途中で金属によって吸収されてしまう。したがって、きわめて微弱な光の検出技術が要求される。

イルミネーションモードでの照明光の方向、あるいはコレクションモードでの検出方向についても、Fig. 4に示すように、いろいろな角度が検討されている。これは、従来の光学顕微鏡における観察モードと同じで、試料に対してFig. 4(a)の透過とFig. 4(b)の反射(落射)のふたつのモードがあり、それぞれに偏射照明や暗視野観察法がある。暗視野の中でもFig. 4(c)の全反射照明はコントラストが高いので、特によく用いられ、光子走査トンネル顕微鏡^{11,12)}と呼ばれる。しかし、全反射による照明光のエバネッセント場化は、ニアフィールド顕微鏡における超解像性の本質とは関係なく、迷光を除去しコントラストをあげることがそのメリットである。これまで暗視野観察法が、微弱光測定の見点から一般であったが、最近、明視野の観察装置の報告も見られるようになった。それは、従来の光学顕微鏡を考えると当然のことである。アッペの回折理論からも明かなように、明視野観察法では、弱散乱物体に対する結像は、0次光と変調光の干渉により線形近似が成り立ち、高分解画像を得ることができる。IBMのWickramasingheは、シリコンの探針を用い、反

射微分干渉光学系によって、2nmの分解で油滴の像を観察している¹³⁾。

3. ニアフィールド顕微鏡の実例

Fig. 5に、我々の提案し実際に試作したニアフィールド光学顕微鏡の構成を示す。微小プローブとしては、金属針(先端径50nm)が使われる^{14,15)}。金属針を使うことから、この顕微鏡はSTM(走査トンネル顕微鏡)としても用いることができ、エバネッセント・光子によるニアフィールド光学像とエバネッセント・エレクトロンによるSTM像の同時観察が可能である。

STM観察モードはそのまま、プローブと試料との距離をナノメーターの精度で一定にするためにも用いられる。非導電性の試料に対しては、プローブを試料上で微小振動して共振周波数のずれ量を制御することによって、プローブと試料の距離を一定に保つ。この距離制御法はシェアフォース制御法と呼ばれ、現在では最も一般的に用いられている。Fig. 6はピッチが240nmのシリコン・グレーティングを、Fig. 5の試作NSOMで観察した結果である¹⁶⁾。(a)はNSOM像であり、約60nmの溝が観察されている。検出系における対物レンズの開口径数(0.35)と照明に用いた半導体レーザーの波長(670nm)から決まる理論的分解限界は、回折限界より1.2 μm であるが、60nmの溝が明瞭に観察されており、少なくとも20倍の超解像が実現されている。60nmは、プローブの先端径に対応して

Fig. 4 Illumination and detection modes of near-field scanning optical microscope : (a) transmission mode, (b) reflection mode and (c) total internal reflection mode.

Fig. 5 Near-field scanning optical microscope using metallic probe.

Fig. 6 (a) NSOM image of silicon grating with 240nm period, (b) STM image of the same sample.

いる。

試料が半導体であるので、STM像も同時に観察される。(b)がSTM像であり、(a)と対応した像が得られている。

Fig. 7は、同じ装置で観察したラットの心筋細胞の像である¹⁷⁾。STM像はトポグラフィックな情報を与えるのに対して、NSOM像は光学定数(屈折率)の分布を教えてくれる。

ニアフィールド光学顕微鏡は、STMやAFMでは観察することができない物質の分布が得られる。物質の分布を見るべき光の波長域は可視域に限られるものではなく、赤外や紫外域も重要な情

Fig. 7 (a) NSOM image of murine embryonal myocardial cell, (b) STM image of the same sample.

報を含んでいる。特に赤外域は振動スペクトル領域であり、分子構造の分布を教えてくれる。そこで赤外分光光度計と赤外顕微鏡を組み合わせた装置が、物質の微視的な分布分析器として広く用いられるようになり始めている。しかし、赤外光の波長は2-20 μm であり、多くの目的に対してその空間分解能が全く不十分である。そこで、NSOMをベースとした赤外分光器の実現が待たれている。

われわれはこのような目的に対して、幾つかの赤外NSOMを開発し、多層の有機フィルムなどを

Fig. 8 Geometry of three-dimensional NSOM model: Aperture probe coated with gold (Au: $n = 0.27 + 7.1i$, thickness: $2\lambda/70$), Aperture size: $\phi = \lambda/10$.

1 μm の精度で物質分析することに成功している^{18,19)}。

4. ニアフィールド顕微鏡による像の形成原理と解釈

ニアフィールド光学顕微鏡の大きなテーマのひとつは、観察される像をいかに解釈するかであり、そのため理論あるいは方法論の確立が、現在多くの研究者にとっての関心事である²⁰⁻²²⁾。試料とプローブは極めて近距離にあり、光子を介して互いに相互作用が生じる。したがって、従来の線形近似の成立する結像光学の世界とは異なる新しい発想が必要である。

Fig. 8に示すような円盤状の微小突起を持つ試料と金属コートされた誘電体プローブの構成に対して、下方から光が入射(p偏光のみを示す)したとき、試料及びプローブの内部とニアフィールドにおける電磁場は、Fig. 9のような分布となることが計算によって求められる。プローブが微小構造の近くにないときは、微小突起のエッジにおいて強い強度が観察される。この構造は波長より十分小さく、エバネッセント場として存在している。ところが、プローブが微小突起に近づくと、

エッジ近傍の場の強度は減衰し、プローブの中に場が形成される。

場の分布はこのように、プローブの存在によって変わるのみならず、その試料間の距離や材質(複素誘電率など)、形状などによって大きく変化し、検出される画像が変わる。これは、プローブと試料間の光子の多重散乱・干渉効果(すなわち多体系における相互作用)が極めて強く、実験パラメーターの少しの違いが、結果に大きな違いを与えるためである。Fig. 9(c)にプローブを突

Fig. 9 Near-field electric intensity distribution as a function of the probe position relative to the sample surface (a) at the apex of the probe, (b) inside the apertured NSOM probe. (c) Reconstructed image.²²⁾

起の中心を含んだ段面で走査したときに得られる画像(断画像)を示す。突起のニアフィールドの電場分布と異なっており、突起のエッジに強い強度がなく、スムーズな突起情報を表している²²⁾。

5. おわりに—ニアフィールド顕微鏡が使われる世界

NSOMは、最先端の生物学や材料科学などの科学分野において、あるいはメゾスコピック量子デバイスなどの最先端技術分野において、従来不可能であったサブミクロン以下の空間分解能をもつ光学顕微鏡として、現在とくに大きな注目と期待を浴びている。たとえば、分子をひとつずつ個別に光化学反応させその状態を計測することによる新しい化学の展開や、生体分子をひとつずつ放射圧を用いて運動制御しその機能を解明するという新しい生物物理の研究は、その分野に革命的進展をもたらすべく大きな期待が持たれている²³⁾。産業界においても、次世代の超高密度の光記録やフォトリソグラフィの基本技術として、その貢献が期待されている^{24,25)}。

また、ニアフィールドの光学は、プローブと物質と極めて近距離に存在する光物理であり、顕微結像光学に限らず表面・界面光学、あるいは物質との強い電磁相互作用を扱う光学として、それ自身アカデミックな研究が益々必要とされる。またナノメトリックな制御技術、微弱光のフォトンクス技術としての技術的進歩も大いに期待される。

レーザー走査顕微鏡技術とニアフィールド・ナノ技術の融合が生んだ新しいレーザー技術の展開は、いままさに、始まったばかりである。

参 考 文 献

- 河田聡：日本機械学会誌 **95** (1992) 1050.
- 河田聡，南 茂夫：光学 **18** (1989) 380.
- 河田聡編著：新しい光学顕微鏡，第1巻(学際企画：1995)。
- 河田聡：光学 **21** (1992) 766.
- E. A. Ash and G. Nicholls: Nature **237** (1972) 510.
- D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz: Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 651.
- 河田聡：O plus E **154** (1992) 73.
- S. Kawata, Y. Inouye and T. Sugiura: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1725.
- 河田聡：光学 **23** (1994) 740.
- 河田聡：オプトロニクス (1994) 104.
- R. C. Reddick, R. J. Warmack and T. L. Ferrell: Phys. Rev. B **39** (1989) 767.
- D. Courjon, J. M. Vigoureux, M. Spajer, M. Sarayedine and S. Leblanc: Appl. Opt. **29** (1990) 3734.
- F. Zenhausern, Y. Martin and H. K. Wickramasinghe: Science **269** (1995) 1083.
- Y. Inouye and S. Kawata: Opt. Lett. **19** (1994) 159.
- S. Kawata and Y. Inouye: Ultramicroscopy. **57** (1995) 313.
- Y. Inouye and S. Kawata: Opt. Commun. (accepted for publication).
- Y. Inouye and S. Kawata: J. Microscopy **178**, Part 1 (1995) 14.
- S. Kawata, H. Takaoka and Y. Inouye: EOS Internal Topical Meetings Digest on Near Field Optics (1995) 159.
- 河田聡，高岡秀行，古川祐光：分光研究 **45** (1996) 93.
- 古川祐光，河田聡：近接場光学研究グループ第2回研究討論会予稿集 (1994) 17.
- L. Novotny, D. W. Pohl and P. Regli: J. Opt. Soc. Am. A **11** (1994) 1768.
- H. Furukawa and S. Kawata: Opt. Commun. **132** (1996) 170.
- T. Yanagida and A. Ishijima: Biophys. J. **68** (1995) 312.
- 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.
- S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto, A. Hirotsune, M. Terao, M. Yoshida, K. Fujita and S. Kaummer: Jpn. J. Appl. Phys. **35** Pt. 1 (1996) 443.