SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

光-電子結合系超解像イメージングデバイスの開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-03-16 キーワード (Ja): 表面プラズモン, 超解像イメージング, 近接場光学, 金属ナノワイヤ キーワード (En): 作成者: 小野, 篤史 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/00028783

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　６ 月　８ 日現在

機関番号：１３８０１
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2019～2020
課題番号：１９Ｋ２２１０１

研究課題名（和文）光-電子結合系超解像イメージングデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of super resolution optical imaging device coupling between photons and electrons

研究代表者
小野　篤史（ONO, ATSUSHI）

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：２０４３５６３９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は，金属中電子振動を用いた新原理に基づく超解像イメージング法の開拓を目的とする．本研究目的達成のため，結晶性銀ナノワイヤ合成手法を確立し，銀ナノワイヤ上の光共鳴伝搬を実証した．共鳴伝搬特性を解析するため，電磁場解析による伝播シミュレーション，伝播光のスペクトル解析，偏光特性を解析した．さらに，蛍光体量子ドットを銀ナノワイヤの一端に局所堆積するマニピュレーション技術を確立し，量子ドットからの微小蛍光が，銀ナノワイヤ内を電子振動によって伝播し，ワイヤ他端から蛍光が散乱観察されることを実証した．

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究成果は，従来の回折限界以下の微小スポットからの光情報の取得という光学顕微鏡の超解像化に対する既成概念から脱却し，通常のレンズを用いた光学観察と同様に，2次元画像を一括に取得するなかで超解像が得られるという可能性を示唆した極めて重要な成果といえる．

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is the development of the super resolution imaging based on a new principle using electron vibrations in metals. For hits purpose, we established a synthesis method for crystalline silver nanowires and demonstrated resonant light propagation on silver nanowires. To analyze this resonant propagation properties, we investigated the propagation simulation by FDTD method, spectral analysis of the propagated light, and polarization dependences. Furthermore, we established a manipulation technique to locally drop quantum dots at the one end of a silver nanowire, and it is demonstrated that the fluorescence from quantum dots propagates through the silver nanowire by electron oscillation.

研究分野：近接場光学

キーワード：表面プラズモン　超解像イメージング　近接場光学　金属ナノワイヤ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

金属ナノ構造体表面に誘起されるプラズモン増強効果とその閉じ込め効果を利用したプラズモニック光ナノイメージングは，光の波動性による空間分解能の制限，回折限界を打ち破り，高い信号雑音比でナノイメージングを実現する手法として近年注目されている．プラズモニック光ナノイメージングに関する研究は，1994 年，河田らによる銀チップ増強近接場走査型顕微分光法の提案に始まり，カーボンナノチューブなど有機ナノ分子の構造解析など成果をあげている．2000 年には，J. B. Pendry が銀フィルムによる新しいプラズモニックイメージング手法を提案し，走査することなく一括してナノイメージングを実現するデバイス「スーパーレンズ」として注目を集めた．

光の波動性による空間分解能の制限，回折限界を打ち破る超解像イメージング手法が近年次々と報告されている．例えば蛍光の特性を利用した誘導放出抑制顕微鏡 (STED) や光活性化局在性顕微鏡 (PALM) などの新規イメージング手法が提案され，2014 年にこの分野からノーベル賞受賞者が輩出されるなど超解像イメージングの世界的な重要性，注目度が高まってきている．これまでに報告されてきた超解像イメージング手法では，いかにして微小な光スポットで励起し，その微小領域からの信号をいかに高感度に検出するかという指針で開発が進められている．つまり，回折限界以下の微小スポットからの光情報を光学的に工夫して検出するというアプローチがとられてきた．

２．研究の目的

我々は，金属ナノワイヤをアレイ状に配列させた構造が光のイメージングを行うレンズの作用を有することを世界で初めて提案した[Phys. Rev. Lett. 2005]．この提案は，金属ナノワイヤ固有の局所的表面プラズモン共鳴を利用するというものである．さらに，金属ナノロッドを鎖状に縦方向に並べることにより可視光情報の長距離伝搬，広帯域共鳴伝搬が得られることを見出し，超解像拡大カラーイメージングデバイスを提案した[Nature Photonics 2008]．これらの新規イメージングデバイスは，従来の透明材料を用いた屈折現象に基づく結像理論とは異なり，局所的表面プラズモン共鳴による光閉じ込め効果と，光の情報を自由電子の振動に置き換え，再び光として取り出すことによって像を再生するという全く新しい原理に基づくレンズである．本研究では，これまで構築してきた理論に基づき「金属ナノレンズ」の概念を実証し，光-電子結合系超解像イメージングという新たな学問分野の開拓を目指す．

３．研究の方法

光の情報を自由電子の振動に変換し，再び光として取り出すことにより超解像イメージングを実現する新原理の「金属ナノレンズ」の概念を実証するため，レンズを構成する金属ナノワイヤにおける光伝播特性を調べた．具体的には，顕微分光光学系を用いて顕微観察およびスペクトル計測を行い，原理実証に取り組んだ．可視光領域において伝播効率の高い銀ナノワイヤをポリオールプロセスの化学合成法により作製した．ポリオールプロセスは，高分子キャッピング剤の存在下において金属塩にポリオールを作用させることにより金属ナノ構造体を作製する化学合成法である．結晶性金属は界面が結晶面にて制御され，欠陥が極めて少ない．そのため，電子振動に対する抵抗が低く，理論値に近い表面プラズモン共鳴特性を示す．我々の研究グループでは，これまでにポリオールプロセスによる銀ナノワイヤの合成技術を確立しており，本研究では，銀イオン濃度や組成比，合成時間等の各合成条件による直径や長さ制御および各ワイヤの共鳴性について詳細に調べた．さらに，金属ナノロッドの合成手法およびナノロッド鎖の作製技術の確立に取り組んだ．

金属ナノワイヤの一端に存在する物質からの光を，ナノワイヤを介して，他端にてその光学情報を取得するというコンセプトをもとに，金属ナノワイヤ端に局所的に量子ドットを堆積する技術を静岡大学岩田研究室の協力のもと開発した．ナノワイヤ一端に局所堆積した量子ドットにレーザーを集光照射し，ナノワイヤを介して他端にて量子ドットからの蛍光の伝播特性を観察した．

４．研究成果

銀ナノワイヤの合成には，主に銀イオンの供給源である硝酸銀，還元剤および溶媒であるエチレングリコール，界面活性剤であるポリビニルピロリドンを用いた．図 1(a)は，反応時間 10 分毎の溶液色変化を示す．合成条件は，硝酸銀濃度 125㎜，PVP 濃度 150㎜，塩酸濃度 3㎜，反応温度 140℃とした．反応開始時の溶液色は銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に起因する黄色透明を示した．形成される銀シードの量が増加し，反応時間 40 分から溶液色は不透明となり，ワイヤ成長するにつれ，黄灰色，灰色，乳白色へと変色した．反応時間 90 分以上では溶液色変化は見受けられなかった．図 1(b)は，溶液色が乳白色となった反応時間 90 分における生成物の SEM 像を示す．平均直径 100㎚，平均長さ 10μm の結晶性銀ナノワイヤが多数生成されていることが分かる．銀ナノワイヤ生成率（生成した銀構造物のうちワイヤ形状の占める割合）は，およそ 87 %

であった．
ポリオールプロセスにより作製した結晶性銀ナノワイヤを用いて，局所励起光学系により表面プラズモン共鳴伝搬を観察した．作製した銀ナノワイヤの一端に白色光を基板側から油浸透対物レンズ（N.A.=1.49）を用いて集光照射した．透過側においてワイヤ端から発生した散乱光を顕微分光観察した．図 1(c)は長さ 9.6μm の結晶性銀ナノワイヤの明視野像を示す．図 1(d)は図 1(c)と同じ視野にて，銀ナノワイヤ左端に白色光を集光励起した場合の散乱光顕微観察結果を示す．光励起されていないワイヤ右端より，赤色光の輝点を観測した．図 1(e)はワイヤ右端散乱光スペクトルの計測結果を示す．スペクトル強度は，ワイヤが存在しない場合の背景光にて規格化した．ワイヤ長軸方向に平行な入射偏光励起時において，波長 550nm 近傍から強度が上昇し，複数のピークを示すスペクトルを観測した．一方，ワイヤ短軸方向に平行な入射偏光励起時は，背景光と同程度の一定値を示した．ワイヤ長軸方向に平行な入射偏光励起時に複数のピークが観測されたことから，表面プラズモンによる光伝搬がファブリーペロー共振に基づく共鳴振動であることを実証した．各ピークは，ワイヤ長軸方向のプラズモン共鳴振動の高次振動モードである考えられる．
金属ナノロッド鎖による共鳴伝播を実証するため，結晶性金属ナノロッドの合成に取り組んだ．結晶性金ナノロッドを Seed-Mediated Growth Method により作製した．はじめにセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)，塩化金酸(HAuCl4)，水酸化ホウ素ナトリウムを混合して Seed 溶液を作製した．次に CTAB，HAuCl4，硝酸銀，アスコルビン酸を混合して Growth 溶液を作製した．Growth 溶液に Seed 溶液を滴下し，数時間放置することにより結晶性金ナノロッドを作製した．硝酸銀の滴下量にてアスペクト比が制御されることを実証した．今後，ジメチルホルムアミドあるいはメルカプトプロピオン酸を用いて，pH 制御のもとナノロッド鎖作製技術を確立する．
ピペットプローブマニピュレーション技術により量子ドットを銀ナノワイヤの一端に局所堆積する技術を確立した．赤色蛍光体量子ドットに対して，波長 532nm のグリーンレーザーを集光照射し，蛍光を顕微観察した．赤色蛍光が銀ナノワイヤを介して，ワイヤ他端から散乱検出されることを実証した．励起光の偏光依存性を調べた結果，励起偏光方位に依存せず，全ての偏光方位に対して，蛍光伝播が観測された．これらの結果は，堆積量子ドットからの蛍光がランダム偏光化されており，そのうちのワイヤ長軸方向の偏光成分が伝播していることを示唆している．
以上の結果より，直径わずか 100nm 以下の銀ナノワイヤ内の自由電子の集団的振動，ワイヤ長軸方向の表面プラズモン共鳴振動の高次振動モードにより，可視近赤外領域の光情報が伝播することを実証した．直接励起だけでなく，量子ドットからの蛍光もまた銀ナノワイヤを伝播することが示されたことから，金属ナノレンズの実現可能性において極めて重要な研究成果を得たといえる．今後の展開として，ワイヤをアレイ化することによる２次元光分布の伝播や，金属ナノロッド鎖を用いた可視光領域広帯域伝播の実証などの基礎研究成果を得ることにより，新原理に基づく超解像レンズ「金属ナノレンズ」が開発されるものと期待される．

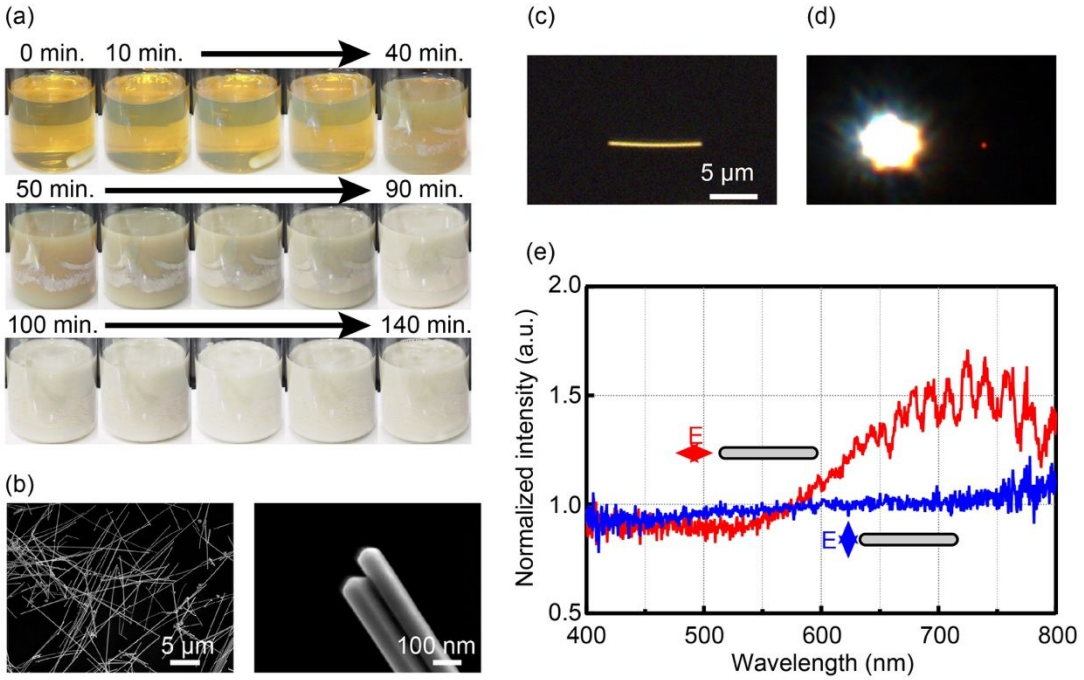

図１(a)ポリオールプロセスにより作製された結晶性銀ナノワイヤの合成時間依存性．乳白色を示す 90 分以上の条件にてナノワイヤが生成された．(b)作製した銀ナノワイヤの SEM 像．結晶面が観測された．(c)単一銀ナノワイヤの明視野像および(d)同一視野の白色光局所励起時の産散乱光観察結果．集光励起されていないワイヤ他端から赤色散乱光を観測した．(e)ワイヤ他端における散乱スペクトルの偏光依存性．ワイヤ長軸方向のプラズモン共鳴振動伝播を計測した．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計1件（うち招待講演　1件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 小野篤史
２．発表標題 ナノプラズモニクス
３．学会等名 2019年度精密工学会秋季大会シンポジウム（招待講演）
４．発表年 2019年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究協力者	岩田　太 (Iwata Futoshi) (30262794)	静岡大学・電子工学研究所・教授 (13801)	

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関