



2022年4月19日

報道関係者各位

慶應義塾大学

国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所

グラフェン光源チップによる赤外分析の新技术を開発

—理論限界も超える性能を安価・小型で実現、新たなバイオ・医療・新物質開発へ—

慶應義塾大学理工学部物理情報工学科の牧英之教授と中川鉄馬訪問研究員、同大学院修士課程の志村惟らの研究グループは、多層グラフェン光源チップ(注1)による新しい原理の赤外分析技術を開発しました。本技術は、多層グラフェン光源チップを用いたことで安価かつ小型な赤外分析を可能とするだけでなく、従来のフーリエ変換赤外線分光装置(FT-IR:注2)の空間分解能や理論限界の「回折限界(注3)」を超える、極めて高い空間分解能の赤外イメージングを実現しました。

分析技術は、基礎研究や工業分野をはじめ、近年は疾病や病原体の診断や環境分析といった身近な技術としても重要となっています。その中でも、FT-IRなどの赤外光を用いた分析技術は、もっとも有名な分析手法の一つであり、物質構造の情報がダイレクトに得られることから、色素などのマーカーを必要としない分析として、化学・材料・環境・バイオなどの様々な分野で幅広く利用されています。しかし、現在のFT-IRでは、ハロゲンランプやセラミック光源といったミリメートルオーダーのマクロな赤外光源が用いられていることと、回折限界で知られる理論的な限界が存在することによって、空間分解能は10 μm 程度と低く、可視光のような分解能の高いイメージングや微小・微量分析が困難でした。

今回、最小で500nm角となる非常に微小な多層グラフェンを用いたチップ上の赤外光源を独自に開発するとともに、グラフェン光源チップに対して分析サンプルをダイレクトに近接させて、赤外分析を行いました。その結果、従来のFT-IR用光源と比べて発光面積が100万分の1という極めて微小な光源であるにもかかわらず、市販のFT-IRと同様の赤外分析が可能であるとともに、光源自体に生じる近接場(注4)を用いる新たな原理によって、回折限界を超える極めて高い空間分解能(1 μm)を実証しました。本技術を用いることにより、レーザーなどの大型で高価な赤外光源を用いることなく、可視光並みのイメージングや微量分析が赤外領域で可能となることから、医療・バイオ・新物質開発・環境分析などの様々な分野での全く新しい赤外分析技術の創出が期待できます。

本研究は、科学研究費補助金、科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援プログラムA-STEP産学共同(育成型)、地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)戦略的研究シーズ育成事業などの支援を受けて実施されました。

本研究成果は、2022年4月18日(現地時間)に米国化学会(ACS)のNano Letters誌オンライン版で公開されました。

1. 本研究のポイント

- サブミクロン(1万分の1ミリメートル)サイズも可能な微小グラフェン光源チップを開発
- 従来の約100万分の1の微小赤外光源にもかかわらず、FT-IRと同様の赤外スペクトル分析を実証
- 光源に直接生じる近接場を用いた新しい原理により、小型かつ安価に加えて、従来のFT-IRや理論限界(回折限界)を超える高い空間分解能(1 μm)を実証し、2次元イメージングも実演
- 可視光並みのイメージングや微量分析が赤外領域で可能となることから、従来赤外光が利用できなかった分野での赤外分析が可能となり、医療・バイオ・創薬・新物質開発・環境分析などへの新たな赤外応用に期待

2. 研究背景

分析技術は、物質の構造解析・同定・定性・定量分析として基礎研究や工業分野で用いられるだけでなく、近年は様々な疾病や感染症などの病原体の診断や解析、環境分析など人々の生活においても身近で重要な技術となっています。その中でも、FT-IRなどの赤外光を用いた分析技術は、もっとも有名な分析手法の一つであり、色素などのマーカーを必要とせず、物質の構造解析や同定、定性・定量分析がダイレクトに可能なことから、化学・材料・環境・バイオ・創薬などのあらゆる分野で幅広く利用されています。現在、赤外分析用の光源としては、広い赤外発光スペクトルを有するハロゲンランプやセラミック光源といった熱光源が主に用いられています。しかし、従来の熱光源は、小さくてもミリメートルオーダーといったマクロな光源であることから、回折限界で知られる理論限界などによって、空間分解能は10 μ m程度に制限されています。また、これらの熱光源は非常に低速な点滅(10Hz程度)しかできないため、直接変調を利用した高感度測定も困難でした。一方、近年、赤外領域で高空間分解能を実現する技術として、プローブ先端に発生する近接場を利用した走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)がありますが、高輝度なレーザー光を微小なプローブ先端に集光する必要があり、非常に大型で高価な赤外波長可変レーザーが必要となります。さらに、測定波長領域も狭いことや、利用には高度な熟練技能を要するといった問題があり、汎用赤外分析としては普及していません。そのため、従来の赤外分析では、高空間分解能の局所分析を簡便に行うことが不可能なことから、化学・材料・環境・バイオ・医療分野において、微小・微量分析やイメージングへの赤外分光の適用は極めて限定的となっていました。

3. 研究内容・成果

今回、新たな赤外分析技術として、サブミクロンオーダーの超微小なグラフェン光源チップを開発するとともに、この光源を利用した新しい原理の赤外分析により、理論的な回折限界を超える高い空間分解能を有する赤外分析システムの開発に成功しました(図1)。グラフェン光源チップは、小型・高速・安価なチップ上の全く新しい赤外光源として、2018年のNature Communications誌に掲載(注5)されるなど、本研究グループが独自に開発を続けている新しい赤外光源です。本研究では、最小で500nm角の超小型なグラフェン光源チップを新たに開発しました。さらに、この光源に対して測定サンプルを近接させることにより、微小なグラフェン光源チップからの赤外光を利用した新しい赤外分析システムを実現しました。多層グラフェン光源は、従来のFT-IRでも用いられている赤外熱光源と比べて数千倍も高速に直接変調が可能(1秒間に10万回点滅が可能)なことから、本分析システムでは、グラフェン光源を変調させて赤外分析を行うことにより、高感度分析を実現しました。これにより、グラフェン光源は、従来の赤外光源と比べて100万分の1程度の超微小な光源であるにもかかわらず、現行のFT-IRと同様の赤外分析が可能であることを示しました(図2)。また、サンプルをスキャンすることで赤外イメージング測定を行ったところ、従来のFT-IRの空間分解能をはるかに超える高空間分解能(1 μ m)の赤外イメージングも実証しました。また、この高空間分解能は、グラフェン光源自体に生じる近接場によって、理論的な限界である回折限界を超える空間分解能が実現されていることも明らかとなりました。さらに、特定の化学構造(官能基)に特有の波長でイメージングを行ったところ、物質の化学構造の空間分布を示す化学イメージング観測にも成功しました。

4. 今後の展開

本技術は、高空間分解能分析技術であるSNOMとは異なり、高価で大型な波長可変レーザーなどの外部光源やプローブを一切用いることなく、光源自体に生じる近接場を直接用いることで高空間分解能を実現しており、新しい原理に基づいた赤外分析技術になります。本技術を用いることにより、可視光並みのイメージングや微小・微量分析を、赤外領域でも安価で簡便に利用できるようになることから、これまで赤外光が利用できなかった新しい分野で赤外分析が適用できるようになり、医療・バイオ・創薬・新物質開発・環境分析などの様々な分野において、全く新しい赤外分析技術を創出することが可能となります。特に、近年、分析技術は、単なる基礎研究や産業技術だけではなく、環境計測、疾病や感染症などの診断・分析に展開されており、人々の生活でも重要な技術となっていることから、本技術は極めて幅広い分野に応用されることが期待されます。

※ 本研究の一部は、JST 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同（育成型）JPMJTR20R4、地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所（KISTEC）戦略的シーズ育成事業、科学研究費補助金（16H04355, 23686055, 18K19025, 20H02210）、スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（NIMS 微細加工プラットフォーム）などの支援を受けて実施されました。

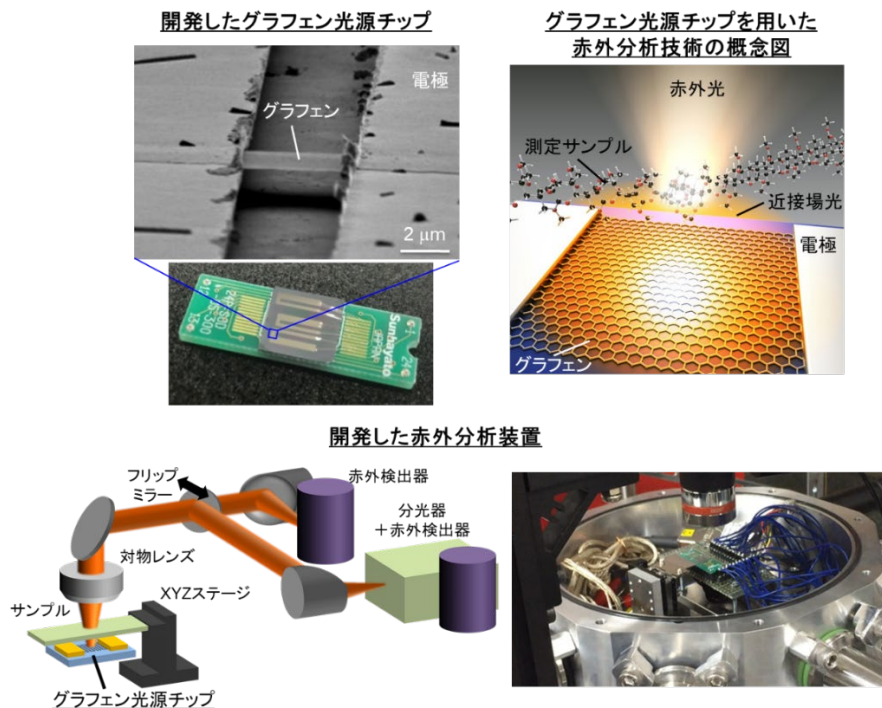


図1 左上図：開発したグラフェン光源の例。右上図：グラフェン光源による赤外分析技術の模式図。下図：開発したグラフェン赤外分析装置の概略図と実際の写真。

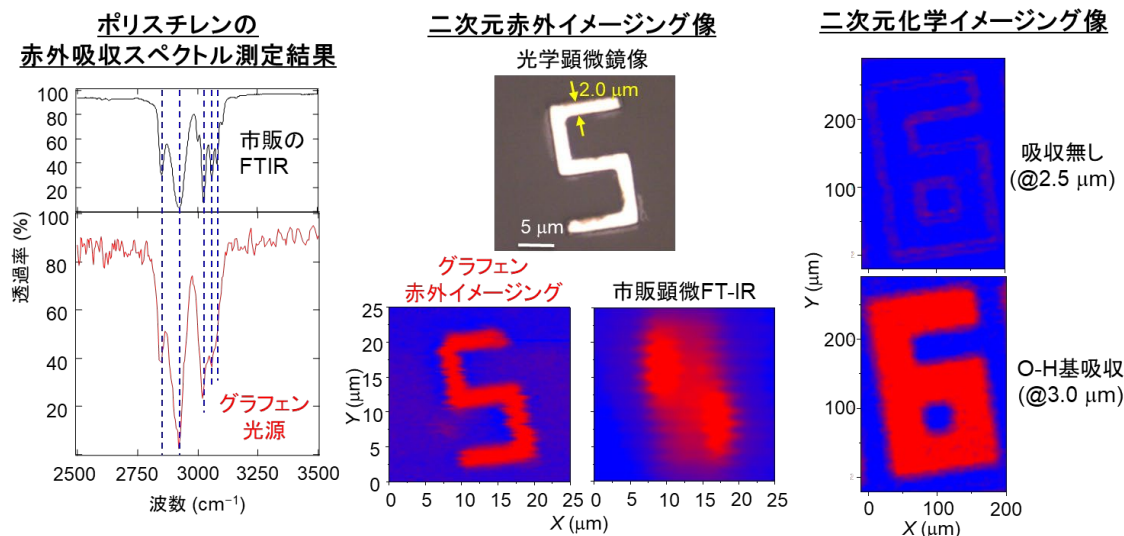


図2 左図：市販の FT-IR と本技術のグラフェン光源分析を用いた、ポリスチレンの赤外吸収スペクトル。中図：二次元赤外イメージング像（グラフェン分析と市販 FT-IR の比較）。右図：二次元化学イメージング（官能基吸収無しと O-H 基吸収波長でのイメージング像）

<原論文情報>

タイトル (和訳) : Microemitter-based IR spectroscopy and imaging with multilayer graphene thermal emission (多層グラフェンを用いたマイクロ熱光源による高空間分解能な赤外分光とイメージング)

著者名 : Kenta Nakagawa, Yui Shimura, Yusuke Fukazawa, Ryosuke Nishizaki, Shinichiro Matano, Shuma Oya and Hideyuki Maki

掲載誌 : Nano Letters, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04857>

<用語説明>

(注1) 多層グラフェン光源チップ

鉛筆の芯などの原料であるグラファイトの一層はグラフェンと呼ばれ、本研究では、これが多層に積層した多層グラフェンを用いて赤外光源を作製している。ハロゲンランプなどの赤外光源と違い、半導体リソグラフィ技術を使って、シリコンや石英チップ上に高集積に作製することが可能である。

(注2) フーリエ変換赤外線分光装置 (FT-IR)

有機分子などの物質は官能基と呼ばれる分子構造に応じた特有の赤外吸収が得られることから、赤外吸収スペクトルを測定することにより、物質の同定、構造解析、定量・定性分析を行うことができる装置の総称。蛍光や色素などのマーカーを用いることなく、直接物質を分析することができるため、化学・物理・バイオ・創薬などの様々な分野で広く利用されており、もっとも有名な分析手法の一つである。また、近年は、疾病や感染症の診断・解析などでの利用が期待されており、赤外光を用いた分析は、医療分野でも注目されている。

(注3) 回折限界

顕微鏡などにおいて、光の回折現象によって生じる空間分解能の理論限界。光の波長に比例することから、波長の長い赤外光では、回折限界によって空間分解能が下がる。

(注4) 近接場

物体表面において波長に比べて十分近い距離に発生する非伝搬光。物質表面に局在するとともに、そのサイズが物体の寸法程度であることから、プローブ先端へのレーザー照射などによって発生させて、光の回折限界を超えた顕微鏡技術に応用されている。本技術では、グラフェンを用いることで、光源に直接発生する近接場を用いており、新しい原理の分析・イメージング技術となる。

(注5)

※プレスリリース「シリコンチップ上のグラフェン高速発光素子を開発」(2018年3月30日配信)
<https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/2018/3/30/28-43298/>

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部などに送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科 教授 牧 英之 (まき ひでゆき)

TEL : 045-566-1643 E-mail : maki@appi.keio.ac.jp <http://www.az.appi.keio.ac.jp/maki/>

・JST事業に関すること

科学技術振興機構 産学連携展開部 研究支援グループ 星 潤一 (ほし じゅんいち)

TEL : 03-5214-8994 FAX : 03-5214-8999 E-mail : a-step@jst.go.jp

・KISTEC 事業に関すること

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所 研究支援課 渡部 俊彦 (わたべ としひこ)

TEL : 044-819-2034 FAX : 044-819-2026 E-mail : rep-kenkyu@kistec.jp

- 本リリースの配信元

慶應義塾広報室（澤野）

TEL : 03-5427-1541 FAX : 03-5441-7640 E-mail : m-pr@adst.keio.ac.jp <https://www.keio.ac.jp/>

- 報道担当

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432 E-mail : jstkoho@jst.go.jp