

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6671745号
(P6671745)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月6日(2020.3.6)

(51) Int. Cl.		F I	
GO 1 Q	60/38 (2010.01)	GO 1 Q	60/38 1 0 1
GO 1 Q	60/22 (2010.01)	GO 1 Q	60/22 1 0 1
GO 1 Q	60/32 (2010.01)	GO 1 Q	60/32
GO 1 N	21/64 (2006.01)	GO 1 N	21/64 Z
		GO 1 N	21/64 G

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-194551 (P2015-194551)	(73) 特許権者	304024430
(22) 出願日	平成27年9月30日(2015.9.30)		国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学
(65) 公開番号	特開2017-67650 (P2017-67650A)		石川県能美市旭台一丁目1番地
(43) 公開日	平成29年4月6日(2017.4.6)	(74) 代理人	100145872
審査請求日	平成30年6月14日(2018.6.14)		弁理士 福岡 昌浩
		(74) 代理人	100174540
			弁理士 阿部 廣美
		(74) 代理人	100187632
			弁理士 橋高 英郎
		(74) 代理人	100187643
			弁理士 白鳥 昌宏
		(72) 発明者	安 東秀
			石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大 学法人北陸先端科学技術大学院大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近接場プローブ構造および走査プローブ顕微鏡

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、
前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、
を有し、

前記光照射取出部材は、光ファイバーに接続され、先端に向かって細くなる形状を有するダイヤモンドロッドの根元側部分であり、

前記ダイヤモンド部材は、前記ダイヤモンドロッドの前記根元側部分よりも先端側に配置された先端側部分であり、単一の前記窒素 - 空孔複合体中心を含有し、

前記ダイヤモンドロッドの外側に、光を内側に反射させる反射膜が形成されており、
前記ダイヤモンドロッドの前記先端側部分の先端で、前記反射膜に開口が形成されている、近接場プローブ構造。

【請求項2】

試料の観察に用いられるプローブ機構と、
前記試料と前記プローブ機構との相対的な位置を制御する走査機構と、
光照射検出装置と、
を有し、
前記プローブ機構は、

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、
 前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場下で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場下で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、
 を有する近接場プローブ構造
 を有し、

前記光照射検出装置は、
 前記励起光を出射する光源と、
 前記蛍光を検出する検出器と、
 一端側が前記光源および前記検出器に接続され、他端側が前記光照射取出部材に接続された光ファイバーと、
 を有し、

前記光照射取出部材は、前記光ファイバーに接続され、先端に向かって細くなる形状を有するダイヤモンドロッドの根元側部分であり、

前記ダイヤモンド部材は、前記ダイヤモンドロッドの前記根元側部分よりも先端側に配置された先端側部分であり、

前記ダイヤモンドロッドの外側に、光を内側に反射させる反射膜が形成されており、前記ダイヤモンドロッドの前記先端側部分の先端で、前記反射膜に開口が形成されている、 走査プローブ顕微鏡。

【請求項 3】

前記ダイヤモンド部材は、単一の前記窒素 - 空孔複合体中心を含有する請求項 2 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【請求項 4】

前記先端側部分の先端側の端面は、(1 1 1) 面である請求項 2 または 3 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【請求項 5】

前記窒素 - 空孔複合体中心にマイクロ波を照射するためのマイクロ波源をさらに有する請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の走査プローブ顕微鏡。

【請求項 6】

磁場を印加する磁場印加装置をさらに有する請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の走査プローブ顕微鏡。

【請求項 7】

前記走査プローブ顕微鏡は、原子間力顕微鏡である請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の走査プローブ顕微鏡。

【請求項 8】

前記走査プローブ顕微鏡は、周波数変調型原子間力顕微鏡である請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の走査プローブ顕微鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近接場プローブ構造および走査プローブ顕微鏡に関する。

【背景技術】

【0002】

窒素 - 空孔複合体中心 (NV 中心) を含有するナノダイヤモンド粒子やダイヤモンドロッドを用いた光検出磁気共鳴センサーを、走査プローブ顕微鏡装置のプローブ先端に付加することで、ナノスケールでの磁性体や常磁性体単一電子スピンからの漏洩磁場検出が試みられている (非特許文献 1、2 参照) 。

【0003】

ナノダイヤモンド粒子を用いた光検出磁気共鳴センサーに関連して、ナノダイヤモンド粒子を細胞中に取り込み計測する手法が提案されている (特許文献 1 参照) 。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

光ファイバーを用いた近接場プローブが提案されている（特許文献 2 参照）。

【 0 0 0 5 】

NV 中心を含有するナノダイヤモンド粒子やダイヤモンドロッドを用いたセンサーにおいて、従来、励起光を対物レンズを介して NV 中心に照射し、NV 中心からの蛍光を対物レンズを介して集光し検出する、遠視野法による光照射検出技術が用いられている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、このような技術は、例えば、蛍光検出において対物レンズの集光効率が低い（NA の上限値は 1 . 4 5 程度である）ため全蛍光の 1 % 未満しか検出できない等の課題を有している。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 1 8 0 5 7 0 号公報

【 特許文献 2 】 米国特許第 5 5 5 9 3 3 0 号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 ジー・バラスプラマニアン他、ネイチャー、2 0 0 8 年 1 0 月、第 4 5 5 巻、p p . 6 4 8 - 6 5 1

【 非特許文献 2 】 グリノルズ他、ネイチャーフィジックス、2 0 1 3 年 2 月、第 9 巻、p p . 2 1 5 - 2 1 9

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の一目的は、NV 中心からの蛍光の検出効率を向上できる近接場プローブ構造、およびそれを用いた走査プローブ顕微鏡を提供することである。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の目的は、新規な構造を有する近接場プローブ構造、およびそれを用いた走査プローブ顕微鏡を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 1 】

本発明の一観点によれば、

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、

前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、

を有する近接場プローブ構造

が提供される。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の観点によれば、

試料の観察に用いられるプローブ機構と、

前記試料と前記プローブ機構との相対的な位置を制御する走査機構と、

を有し、

前記プローブ機構は、

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、

前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、

を有する近接場プローブ構造

を有する、走査プローブ顕微鏡

40

50

が提供される。

【発明の効果】

【0013】

効果の一例としては、光照射取出部材により、窒素 - 空孔複合体中心から近接場下で生じた蛍光を取り出すことができるので、窒素 - 空孔複合体中心からの蛍光を対物レンズで集光して検出する技術と比べて、蛍光の検出効率を向上できることが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の第1実施形態（または第2実施形態）によるAFMの全体的な構成例を示す概略図である。

【図2】図2は、第1実施形態による近接場プローブ構造の構成例を示す概略図である。

【図3】図3(a)は、第2実施形態による近接場プローブ構造の構成例を示す概略図であり、図3(b)は、第2実施形態による近接場プローブ構造と光ファイバーとの接続部の構成例を示す概略図である。

【図4】図4(a)～図4(d)は、第2実施形態による近接場プローブ構造のダイヤモンドロッドを形成する母材の概略斜視図である。

【図5】図5(a)は、第2実施形態による近接場プローブ構造のダイヤモンドロッドを形成する母材の概略斜視図であり、図5(b)～図5(d)は、第2実施形態によるダイヤモンドロッドの側方から見た概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の実施形態による走査プローブ顕微鏡(SPM)について説明する。実施形態による走査プローブ顕微鏡は、以下に説明するように、窒素 - 空孔複合体中心(NV中心)を含有するダイヤモンド部材を用いた近接場プローブ構造を有することを特徴とする。

【0016】

ここでは、走査プローブ顕微鏡の一例として、周波数変調型原子間力顕微鏡(FM-AFM)を挙げて説明を進める。例示のFM-AFMを、以下単に、AFMと呼ぶこともある。

【0017】

まず、図1および図2を参照して、第1実施形態について説明する。図1は、第1実施形態によるAFM10の全体的な構成例を示す概略図である。図2は、第1実施形態によるAFM10の有する近接場プローブ構造120(第1実施形態による近接場プローブ構造120)の構成例を示す概略図である。

【0018】

AFM10は、試料20の観察に用いられるプローブ機構100と、試料20とプローブ機構100との相対的な位置を制御する走査機構200とを有する。

【0019】

プローブ機構100は、水晶振動子110と、水晶振動子110の先端部に取り付けられた近接場プローブ構造120とを有する。水晶振動子110は、交流電圧源111から印加される交流電圧により所定の周波数で振動する。水晶振動子110としては、例えば音叉型的水晶振動子が用いられ、この場合、水晶振動子110の下側の(試料20側の)脚の先端部に、近接場プローブ構造120が取り付けられる。

【0020】

近接場プローブ構造120の先端部が、試料20と対向するプローブとして用いられる。近接場プローブ構造120について、試料20に向かう側を先端側、その反対側を根元側と呼ぶこととする。

【0021】

第1実施形態による近接場プローブ構造120としては、図2に拡大して示すように、NV中心131を含有するダイヤモンド部材としてのナノダイヤモンド粒子130が、光照射取出部材としての光ファイバープローブ140の先端部に取り付けられた構造体を用

10

20

30

40

50

いられる。なお、図示の便宜上、図2では、光ファイバークローブ140の先端部のやや側面側にずれた位置にナノダイヤモンド粒子130が取り付けられているような表示となっているが、光ファイバークローブ140の最先端(底面)にナノダイヤモンド粒子130が取り付けられていることが、より好ましい。

【0022】

光ファイバークローブ(第1実施形態における光照射取出部材)140は、先端部の径が後述の励起光311の波長より細くなっている光ファイバーであり、ナノダイヤモンド粒子(第1実施形態におけるダイヤモンド部材)130の含有するNV中心131に近接場で励起光311を照射し、励起光311によりNV中心131から近接場で生じた蛍光321を取り出すことができるように、ナノダイヤモンド粒子130に対して固定的に(一定の位置関係で)配置された部材として構成されている。

10

【0023】

光ファイバークローブ140としては、例えば市販の光ファイバークローブを用いることができ、例えば、外面にインジウムスズ酸化物(ITO)からなる透明導電膜142が被覆されたものを用いることができる。なお、近接場プローブ構造120の外面に導電性の膜142が形成されていることで、近接場プローブ構造120は、走査型トンネル顕微鏡(STM)のプローブ機構での使用も可能となる。

【0024】

光ファイバークローブ140のコア141の先端部の径(直径)は、好ましくは100nm以下である。ナノダイヤモンド粒子130の径は、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下であり、例えば20nm~40nmである。なお、ここで「ナノダイヤモンド粒子130の径」は、ナノダイヤモンド粒子130を取り囲める(内包できる)球のうち最小のもの直径で表す。

20

【0025】

ナノダイヤモンド粒子130の含有するNV中心131は、後述のようなセンサーとして用いられる。ナノダイヤモンド粒子130に複数のNV中心131が含有されていても、センサーとして用いることはできるが、センサーの空間分解能を最良とするためには、ナノダイヤモンド粒子130に単一のNV中心131が含有されていることが好ましい。すなわち、空間分解能の観点からは、センサーとして単一のNV中心131を用いることが最も好ましい。

30

【0026】

NV中心131は、センサーとしての挙動を安定させるために、ナノダイヤモンド粒子130の先端側の端からの高さ(深さ)として、3nm~10nmの範囲内に位置していること(例えば5nm程度に位置にしていること)が好ましい。

【0027】

光ファイバークローブ140の根元側は、光ファイバー301を介して、光照射検出装置300に接続されている。光照射検出装置300は、励起用レーザー光源310と、蛍光検出器320と、分岐光学系330とを有する。なお、光ファイバー301を、光照射検出装置300の一部として捉えてもよい。また、光照射検出装置300を、AFM10の一部として捉えてもよい。

40

【0028】

励起用レーザー光源310は、励起光311として例えば波長532nmの緑色レーザー光を出射する。励起用レーザー光源310から出射された励起光311が、分岐光学系330および光ファイバー301を介して、光ファイバークローブ140に入射する。

【0029】

光ファイバークローブ140に入射した励起光311は、近接場でNV中心131に照射される。励起光311により、NV中心131からは、近接場で、蛍光321として波長600nm~800nmの赤色光が放出される。NV中心131から近接場で生じた蛍光321は、光ファイバークローブ140により取り出され、光ファイバー301および分岐光学系330を介して、蛍光検出器320に入射する。

50

【 0 0 3 0 】

分岐光学系 3 3 0 は、励起光 3 1 1 を、励起用レーザ光源 3 1 0 側から近接場プローブ構造 1 2 0 側に選択的に伝搬させ、蛍光 3 2 1 を、近接場プローブ構造 1 2 0 側から蛍光検出器 3 2 0 側に選択的に伝搬させる。分岐光学系 3 3 0 は、例えば、ダイクロイックミラーやフィルタ等を用いて構成される。

【 0 0 3 1 】

蛍光検出器 3 2 0 は、蛍光 3 2 1 の強度等を検出する。蛍光検出器 3 2 0 は、例えばアパランシェフォトダイオード等を用いて構成される。

【 0 0 3 2 】

蛍光 3 2 1 の強度は、N V 中心 1 3 1 にマイクロ波を照射しながら測定される。このとき、蛍光 3 2 1 の強度は、照射マイクロ波の周波数に依存して変化する。周囲の環境、例えば磁場等の影響を受けない状況では、N V 中心 1 3 1 で電子スピン共鳴 (E S R) 遷移が生じる 2 . 8 7 G H z において、蛍光 3 2 1 の強度スペクトルに落ち込み (ディップ) が観測される。

10

【 0 0 3 3 】

照射マイクロ波の周波数に対する蛍光 3 2 1 の強度スペクトル (これを以下単に、蛍光強度スペクトルと呼ぶこともある) は、周囲の環境、例えば磁場等の影響で形状が変化する。つまり、近接場プローブ構造 1 2 0 の先端部に配置された N V 中心 1 3 1 の蛍光強度スペクトルは、試料 2 0 の含有する電子スピン 2 1 や核スピン 2 2 による磁場等の影響により、形状が変化する。すなわち、近接場プローブ構造 1 2 0 の先端部に配置された N V 中心 1 3 1 は、試料 2 0 の状態を、蛍光強度スペクトルを介して検出するセンサーとして用いることができる。

20

【 0 0 3 4 】

例えば、試料 2 0 の磁場に起因するゼーマン分裂により、N V 中心 1 3 1 の蛍光強度スペクトルには、2 箇所ディップが観測されるようになる。また、磁場の大きさに依存して、ディップ間の周波数差が変化する。このように、N V 中心 1 3 1 は、磁場センサーとして用いることができる。

【 0 0 3 5 】

また例えば、試料 2 0 の温度に依存して、蛍光強度スペクトルのディップを生じさせる周波数がシフトする。また例えば、試料 2 0 の電場に依存して、蛍光強度スペクトルの形状は、磁場の場合と類似の変化を示す。このように、N V 中心 1 3 1 は、温度センサーや電場センサーとして用いることもできる。

30

【 0 0 3 6 】

蛍光強度スペクトルを取得するために N V 中心 1 3 1 にマイクロ波を照射する手法は、特に制限されない。本例では、試料 2 0 の表面上に、マイクロ波 2 3 を放出するワイヤ 2 4 が載置されており、ワイヤ 2 4 が、試料 2 0 の外部のマイクロ波源 4 0 0 に接続されている。ワイヤ 2 4 としては、例えば、直径 3 0 μ m 程度の銅線が用いられる。なお、マイクロ波源 4 0 0 を、A F M 1 0 の一部として捉えてもよい。

【 0 0 3 7 】

磁場印加装置 5 0 0 は、例えば Z 方向の静磁場 5 0 1 を印加する。磁場印加装置 5 0 0 により静磁場 5 0 1 を印加可能な装置構成とすることで、測定条件を様々に変えることができ、測定の自由度が高められる。なお、磁場印加装置 5 0 0 を、A F M 1 0 の一部として捉えてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

N V 中心 1 3 1 のスピンの向きは、ゼーマン分裂の効果を最大にするため、磁場印加装置 5 0 0 から印加される静磁場 5 0 1 の向きと平行であること、つまり、例えば Z 方向と平行であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

N V 中心 1 3 1 のスピンを Z 方向と平行とするために、N V 中心 1 3 1 のスピンは、光ファイバプローブ 1 4 0 の先端部の延在方向と平行になっていることが好ましい。つま

50

り、NV中心131のスピンの、光ファイバプローブ140の先端部の延在方向と平行になるように、ナノダイヤモンド粒子130が光ファイバプローブ140に取り付けられていることが好ましい。

【0040】

走査機構200は、微動ピエゾステージ210と、制御装置220とを有する。微動ピエゾステージ210上に、試料20が載置される。微動ピエゾステージ210は、粗動ピエゾステージ230上に載置され、粗動ピエゾステージ230は、除震台600上に載置されている。

【0041】

粗動ピエゾステージ230は、X方向、Y方向、Z方向（高さ方向）のそれぞれに、例えば5mm程度の可動範囲を有し、試料20の大まかな位置決め用いられる。微動ピエゾステージ210は、X方向、Y方向、Z方向（高さ方向）のそれぞれに、例えば100 μ m程度の可動範囲を有し、試料20の精密な位置決めや、観察位置のXY面内での連続的な走査に用いられる。なお、粗動ピエゾステージ230を、走査機構200の一部として捉えてもよい。

10

【0042】

制御装置220は、粗動ピエゾステージ230および微動ピエゾステージ210を制御し、試料20の位置を制御する。また、制御装置220は、XY面内での連続的な走査中に、プローブ機構100と試料20とのZ方向（高さ方向）の位置関係変化に伴う、水晶振動子110の振動周波数の変化を検出し、水晶振動子110の振動周波数を一定とする試料20の高さとなるように、Z方向について微動ピエゾステージ210をフィードバック制御する。

20

【0043】

次に、第1実施形態による近接場プローブ構造120の作製方法の一例について説明する。近接場プローブ構造120に取り付けられる候補となる複数のナノダイヤモンド粒子が、支持基材上に分散配置された材料を準備する。この材料の各ナノダイヤモンド粒子に対し、蛍光強度スペクトルを測定し、共焦点顕微鏡による観察、光子相関法によるアンチバンチング信号の観測を行って、単一のNV中心131を含有し、NV中心131が上述のような3nm~10nmの深さに位置し、また、NV中心131のスピンのZ方向と平行となるナノダイヤモンド粒子130を選定する。選定されたナノダイヤモンド粒子130を、例えば接着剤により光ファイバプローブ140の先端部に取り付ける。このようにして、第1実施形態による近接場プローブ構造120が作製される。

30

【0044】

次に、図3(a)および図3(b)を参照して、第2実施形態について説明する。図3(a)は、第2実施形態によるAFM10の有する近接場プローブ構造120（第2実施形態による近接場プローブ構造120）の構成例を示す概略図であり、図3(b)は、第2実施形態による近接場プローブ構造120と光ファイバ301との接続部の構成例を示す概略図である。

【0045】

以下、主に、第1実施形態との違いについて説明する。説明の煩雑さを避けるため、第1実施形態と対応する部材や構造について、第1実施形態と同一の参照番号を用いて説明を進める。

40

【0046】

第2実施形態は、第1実施形態と、近接場プローブ構造120の構成が異なっており、その他の点は、第1実施形態と同様である。第2実施形態によるAFM10の全体構成は、第1実施形態と同様であり、図1に示される。

【0047】

第2実施形態による近接場プローブ構造120としては、先端に向かって細くなる形状を有するダイヤモンドロッド150が用いられる。ダイヤモンドロッド150の長さ方向（延在方向）に直交する断面（横断面）の形状は、特に限定されず、例えば円形や多角形

50

である。

【0048】

ダイヤモンドロッド150は、本例では一体的な(継目のない)部材として構成されているが、以下に説明するように、機能的な観点から、先端側部分151(130)と根元側部分152(140)とに区分して捉えることができる。

【0049】

ダイヤモンドロッド150の先端側部分151の径は、励起光311の波長よりも細くなっており、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下である。なお、ここで「ダイヤモンドロッド150の径」は、ダイヤモンドロッド150の横断面を取り囲める(内包できる)円のうち最小のものの直径で表す。

10

【0050】

先端側部分151は、NV中心131を含有し、好ましくは単一のNV中心131を含有する。

【0051】

ダイヤモンドロッド150の、先端側部分151よりも根元側に配置された根元側部分152は、先端側部分151との接続部、つまり先端側の端部の径が、励起光311の波長よりも細くなっており、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下である。また、根元側の端部の径が、励起光311の波長よりも太くなっており、例えば5μm程度である。

【0052】

根元側部分152の根元側の端部は、光ファイバー301に接続される。なお、光ファイバー301は、必要に応じて、外面に各種の被覆層を有していてもよい。

20

【0053】

このような構成により、ダイヤモンドロッド150の先端側部分151は、第1実施形態におけるナノダイヤモンド粒子130と同等な、NV中心131を含有するダイヤモンド部材として機能する。また、ダイヤモンドロッド150の根元側部分152は、第1実施形態における光ファイバークローブ140と同等な、光照射取出部材として機能する。

【0054】

つまり、ダイヤモンドロッド150の根元側部分(第2実施形態における光照射取出部材)152(140)は、ダイヤモンドロッド150の先端側部分(第2実施形態におけるダイヤモンド部材)151(130)の含有するNV中心131に近接場で励起光311を照射し、励起光311によりNV中心131から近接場で生じた蛍光321を取り出すことができるように、ダイヤモンドロッド150の先端側部分151(130)に対して固定的に(一定の位置関係で)配置された部材として構成されている。

30

【0055】

このように、第2実施形態による近接場プローブ構造120としては、NV中心131を含有するダイヤモンド部材としての先端側部分151(130)が、光照射取出部材としての根元側部分152(140)の先端側に配置された構造体であるダイヤモンドロッド150が用いられる。

【0056】

NV中心131は、センサーとしての挙動を安定させるために、先端側部分151の先端側の端からの高さ(深さ)として、3nm~10nmの範囲内に位置していること(例えば5nm程度に位置にしていること)が好ましい。

40

【0057】

また、NV中心131のスピン向きは、磁場印加装置500から印加される静磁場501の向きと平行であること、つまり、例えばZ方向と平行であることが好ましい。

【0058】

NV中心131のスピンをZ方向と平行とするために、NV中心131のスピンは、先端側部分151の先端側の端面の法線方向と平行になっていることが好ましい。

【0059】

50

図3(b)は、光ファイバー301とダイヤモンドロッド150の根元側部分152との接続部を、光ファイバー301の軸方向と平行な視線で見た概略図である。根元側部分152の根元側の端面は、光ファイバー301のコア302の端面の形状と一致するかコア302の端面に内包される形状であることが好ましい。ダイヤモンドロッド150から光ファイバー301へ入射する蛍光321の、コア302への入射効率を高めるためである。

【0060】

ダイヤモンドロッド150の外側には、励起光311および蛍光321を内側に反射させるために、反射膜160が形成されていることが好ましい。反射膜160は、例えば、厚さ5nm程度の金層で構成される。なお、近接場プローブ構造120の外側に導電性の膜160が形成されていることで、近接場プローブ構造120は、走査型トンネル顕微鏡(STM)のプローブ機構での使用も可能となる。

10

【0061】

なお、ダイヤモンドロッド150の先端側部分151の先端では反射膜160に開口が形成されていること、つまり、ダイヤモンドロッド150の先端側部分151と試料20とが反射膜160を介さずに対向できることが好ましい。反射膜160と試料20の磁場等との相互作用を抑制するためである。

【0062】

次に、図4(a)~図4(d)および図5(a)~図5(d)を参照して、第2実施形態による近接場プローブ構造120の作製方法の一例について説明する。図4(a)~図4(d)および図5(a)は、ダイヤモンドロッド150を形成する母材170の概略斜視図であり、図5(b)~図5(d)は、ダイヤモンドロッド150の側方から見た概略断面図である。

20

【0063】

図4(a)を参照する。ダイヤモンドからなる母材170を準備する。母材170の表面(主面)は、(111)面であることが好ましい。母材170の大きさは、例えば、2mm角で厚さが100μmである。

【0064】

母材170の表面の、ダイヤモンドロッドを形成する各位置に、例えばニッケルを蒸着してマスク171を形成する。各マスク171は、例えば直径5μmである。

30

【0065】

図4(b)を参照する。例えば、酸素とアルゴンの混合プラズマガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)により、母材170を表面側から異方性エッチングして、各マスク171の下方に、ダイヤモンドロッド150aを形成する。各ダイヤモンドロッド150aの高さ(長さ)は、例えば100μmである。

【0066】

図4(c)を参照する。母材170からマスク171を除去する。

【0067】

図4(d)を参照する。各ダイヤモンドロッド150aの上面に、窒素イオン(N⁺)を注入する。イオン注入の条件は、例えば、入射エネルギー10keV、ドーズ量10¹²/cm²である。ドーズ量を調整することで、1つのダイヤモンドロッド150a当たり1つ程度のNV中心を含有させることができる。また、入射エネルギーを調整することで、ダイヤモンドロッド150aの端から所望の深さ範囲内にNV中心を位置させることができる。

40

【0068】

図5(a)を参照する。母材170を例えば850℃で2時間アニールすることで、各ダイヤモンドロッド150aにNV中心131aを形成する。

【0069】

NV中心131aのスピンは、ダイヤモンド中ですべて<111>方向を向く。<111>方向としては4つの等価な方向があるので、表面が(111)面である母材170を

50

用いることにより、母材 170 表面の法線方向を向いたスピンを持つ NV 中心 131 a を、1/4 の確率で得ることができる。

【0070】

このようにして、近接場プローブ構造 120 に用いられるダイヤモンドロッド 150 の候補となる複数のダイヤモンドロッド 150 a が形成された母材 170 が準備される。

【0071】

母材 170 の各ダイヤモンドロッド 150 a に対し、蛍光強度スペクトルを測定し、共焦点顕微鏡による観察、光子相関法によるアンチバンチング信号の観測を行って、単一の NV 中心 131 を含有し、NV 中心 131 が上述のような 3 nm ~ 10 nm の深さに位置し、また、NV 中心 131 のスピンの Z 方向と平行となる（母材 170 表面の法線方向と平行な）ダイヤモンドロッド 150 を選定する。

10

【0072】

図 5 (b) を参照する。図 5 (b) は、ダイヤモンドロッド 150 の側方から見た断面形状を示す概略図である。図 4 (b) ~ 図 5 (a) に示したダイヤモンドロッドは、図示の便宜上、径を一定に示したが、実際は、母材上方側（エッチングが開始される側）ほど、ダイヤモンドロッド 150 の径は細くなっている。

【0073】

図 5 (c) を参照する。選定されたダイヤモンドロッド 150 の上方部分を集束イオンビーム (FIB) で細径化、先鋭化することで、先端側部分 151 (130) を形成する。その後、ダイヤモンドロッド 150 を母材 170 から切り離す。

20

【0074】

図 5 (d) を参照する。ダイヤモンドロッド 150 を、例えば接着剤により光ファイバー 301 に取り付ける。さらに、ダイヤモンドロッド 150 の外面に金属を蒸着し、ダイヤモンドロッド 150 の先端では開口が形成されるように金属を除去して、反射膜 160 を形成する。ダイヤモンドロッド 150 の先端側の端面と、反射膜 160 の端面とは高さが揃っていること（面一となっていること）が好ましい。ダイヤモンドロッド 150 の先端側の端面は、(111) 面となっている。このようにして、第 2 実施形態による近接場プローブ構造 120 が作製される。

【0075】

次に、第 1、第 2 実施形態により得られる効果について例示的に説明する。なお、第 1、第 2 実施形態をまとめて、単に、実施形態と呼ぶこともある。

30

【0076】

実施形態による近接場プローブ構造 120 は、NV 中心 131 を含有するダイヤモンド部材（第 1 実施形態におけるナノダイヤモンド粒子、第 2 実施形態におけるダイヤモンドロッド 150 の先端側部分）130 と、NV 中心 131 に近接場で励起光 311 を照射し、励起光 311 により NV 中心 131 から近接場で生じた蛍光 321 を取り出すことができるように、ダイヤモンド部材 130 に対して固定的に配置された光照射取出部材（第 1 実施形態における光ファイバースプローブ、第 2 実施形態におけるダイヤモンドロッド 150 の根元側部分）140 と、を有する。

【0077】

このような近接場プローブ構造 120 を有することで、実施形態による AFM 10 は、NV 中心 131 をセンサーとして用いた磁場、温度、電場等の測定に用いることができる。

40

【0078】

ここで、従来用いられている技術である、励起光を対物レンズを介して NV 中心に照射し、NV 中心からの蛍光を対物レンズを介して集光し検出する、遠視野法による光照射検出技術を、比較形態とする。

【0079】

比較形態では、蛍光検出において対物レンズの集光効率が低い（NA の上限値は 1.45 程度である）ため、全蛍光の 1% 未満しか検出できない。

50

【 0 0 8 0 】

また、比較形態では、例えば波長 532 nm の励起光を用いた場合、回折限界に起因して光の照射領域のサイズを 300 nm より小さくできない。このため、(可視光の)励起光の波長より十分に小さい、例えば 100 nm 以下のサイズの限定した領域(以下これを、ナノメートルサイズの限定した領域と呼ぶ)に、選択的に励起光を照射することができない。

【 0 0 8 1 】

さらに、比較形態では、対物レンズを含む光学系が必要となることで、装置の小型化や複合化が難しい。

【 0 0 8 2 】

一方、実施形態では、上述のように、近接場プローブ構造 120 を用いることで、近接場下での光照射検出を行うことができる。

【 0 0 8 3 】

つまり、実施形態では、光照射取出部材 140 により、NV 中心 131 から近接場下で生じた蛍光 321 を取り出すことができる。これにより、比較形態のように NV 中心からの蛍光を対物レンズで集光して検出する技術と比べて、蛍光の検出効率を数十から数百倍に(数十パーセントに)高めることができる。

【 0 0 8 4 】

また、実施形態では、光照射取出部材 140 により、ナノメートルサイズの限定した領域に、選択的に励起光 311 を照射可能となる。つまり、ナノメートルサイズの限定した領域に配置された特定の NV 中心 131 に、効率的に励起光 311 を照射することができる。

【 0 0 8 5 】

さらに、実施形態では、対物レンズを含む光学系が不要となることで、装置の小型化や複合化が容易になる。対物レンズの位置合わせも不要となる。このため、例えば、極低温環境下での測定等、外部からは見えない場所での光照射、光検出が容易になる。

【 0 0 8 6 】

第 2 実施形態では、近接場プローブ構造 120 にダイヤモンドロッド 150 を用いることで、ダイヤモンド部材(ダイヤモンドロッド 150 の先端側部分)130 と、光照射取出部材(ダイヤモンドロッド 150 の根元側部分)140 とが一体化されている。このため、第 1 実施形態のような、ダイヤモンド部材(ナノダイヤモンド粒子)130 と、光照射取出部材(光ファイバースプローブ)140 との取り付け作業が不要となる。

【 0 0 8 7 】

また、取り付け作業が不要となることで、ダイヤモンド部材 130 と光照射取出部材 140 との、取り付け作業に起因する位置ずれを避けることができる。つまり、第 2 実施形態は、第 1 実施形態と比べて、近接場プローブ構造 120 における NV 中心 131 の位置を制御しやすい。

【 0 0 8 8 】

第 1 実施形態においては、支持基材上に分散配置された、近接場プローブ構造 120 に取り付けられる候補となる複数のナノダイヤモンド粒子の NV 中心のスピンの方向は、ランダムである。一方、第 2 実施形態においては、表面が(111)面である母材 170 を用いることで、近接場プローブ構造 120 に用いられる候補となる複数のダイヤモンドロッドの NV 中心のスピンの方向は、1/4 の確率で母材表面の法線方向を向く。このため、第 2 実施形態は、第 1 実施形態と比べて、Z 方向と平行なスピンを有する NV 中心 131 を得やすい。

【 0 0 8 9 】

以上、実施形態に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【 0 0 9 0 】

例えば、上述の実施形態では、走査プローブ顕微鏡の一例として、音叉型の水晶振動子

10

20

30

40

50

を有するFM - AFMを例示したが、他のタイプの振動子を用いてもよい。また、FM - AFM以外のタイプのAFMを用いてもよい。さらに、AFM以外のタイプの走査プローブ顕微鏡、例えば走査型トンネル顕微鏡 (STM) 等を用いてもよい。このように、上述の実施形態による近接場プローブ構造は、種々のタイプの走査プローブ顕微鏡のプローブ機構に用いることができる。

【0091】

以下、本発明の好ましい形態について付記する。

【0092】

(付記1)

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、
前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、
を有する近接場プローブ構造。

10

【0093】

(付記2)

前記ダイヤモンド部材は、単一の前記窒素 - 空孔複合体中心を含有する付記1に記載の近接場プローブ構造。

【0094】

(付記3)

前記光照射取出部材は、光ファイバースローブであり、
前記ダイヤモンド部材は、前記光ファイバースローブの先端部に取り付けられたナノダイヤモンド粒子である付記1または2に記載の近接場プローブ構造。

20

【0095】

(付記4)

前記ナノダイヤモンド粒子の先端側の端から深さ3nm ~ 10nmの範囲内に、前記窒素 - 空孔複合体中心が位置している付記3に記載の近接場プローブ構造。

【0096】

(付記5)

前記窒素 - 空孔複合体中心のスピンの向きは、前記光ファイバースローブの先端部の延在方向と平行である付記3または4に記載の近接場プローブ構造。

30

【0097】

(付記6)

前記光照射取出部材は、光ファイバースローブに接続され、先端に向かって細くなる形状を有するダイヤモンドロッドの根元側部分であり、
前記ダイヤモンド部材は、前記ダイヤモンドロッドの前記根元側部分よりも先端側に配置された先端側部分である付記1または2に記載の近接場プローブ構造。

【0098】

(付記7)

前記先端側部分の先端側の端から深さ3nm ~ 10nmの範囲内に、前記窒素 - 空孔複合体中心が位置している付記6に記載の近接場プローブ構造。

40

【0099】

(付記8)

前記先端側部分の先端側の端面は、(111)面である付記6または7に記載の近接場プローブ構造。

【0100】

(付記9)

前記窒素 - 空孔複合体中心のスピンの向きは、前記先端側部分の先端側の端面の法線方向と平行である付記6 ~ 8のいずれか1つに記載の近接場プローブ構造。

【0101】

50

(付記 10)

前記根元側部分の根元側の端面は、前記光ファイバーのコアの端面の形状と一致するか前記コアの端面に内包される形状である付記 6 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の近接場プローブ構造。

【0102】

(付記 11)

前記ダイヤモンドロッドの外側に、光を内側に反射させる反射膜が形成されている付記 6 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の近接場プローブ構造。

【0103】

(付記 12)

前記先端側部分の先端で、前記反射膜に開口が形成されている付記 11 に記載の近接場プローブ構造。

【0104】

(付記 13)

試料の観察に用いられるプローブ機構と、

前記試料と前記プローブ機構との相対的な位置を制御する走査機構と、
を有し、

前記プローブ機構は、

窒素 - 空孔複合体中心を含有するダイヤモンド部材と、

前記窒素 - 空孔複合体中心に近接場で励起光を照射し、前記励起光により前記窒素 - 空孔複合体中心から近接場で生じた蛍光を取り出すことができるように、前記ダイヤモンド部材に対して固定的に配置された光照射取出部材と、
を有する近接場プローブ構造

を有する、走査プローブ顕微鏡。

【0105】

(付記 14)

前記ダイヤモンド部材は、単一の前記窒素 - 空孔複合体中心を含有する付記 13 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【0106】

(付記 15)

前記光照射取出部材は、光ファイバープローブであり、

前記ダイヤモンド部材は、前記光ファイバープローブの先端部に取り付けられたナノダイヤモンド粒子である付記 13 または 14 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【0107】

(付記 16)

前記光照射取出部材は、光ファイバーに接続され、先端に向かって細くなる形状を有するダイヤモンドロッドの根元側部分であり、

前記ダイヤモンド部材は、前記ダイヤモンドロッドの前記根元側部分よりも先端側に配置された先端側部分である付記 13 または 14 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【0108】

(付記 17)

前記励起光を出射する光源と、

前記蛍光を検出する検出器と、

をさらに有する付記 13 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

【0109】

(付記 18)

前記窒素 - 空孔複合体中心にマイクロ波を照射するためのマイクロ波源

をさらに有する付記 13 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

【0110】

(付記 19)

10

20

30

40

50

磁場を印加する磁場印加装置

をさらに有する付記 13 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

【0111】

(付記 20)

前記窒素 - 空孔複合体中心のスピン向きは、前記磁場印加装置が印加する磁場と平行である付記 19 に記載の走査プローブ顕微鏡。

【0112】

(付記 21)

前記走査プローブ顕微鏡は、原子間力顕微鏡である付記 13 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

10

【0113】

(付記 22)

前記走査プローブ顕微鏡は、周波数変調型原子間力顕微鏡である付記 13 ~ 21 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

【0114】

(付記 23)

前記近接場プローブ構造の外面に、導電性の膜が形成されており、

前記走査プローブ顕微鏡は、走査型トンネル顕微鏡である付記 13 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の走査プローブ顕微鏡。

【符号の説明】

20

【0115】

10 原子間力顕微鏡 (走査プローブ顕微鏡)

20 試料

100 プローブ機構

110 水晶振動子

120 近接場プローブ構造

130 ダイヤモンド部材、ナノダイヤモンド粒子、ダイヤモンドロッドの先端側部分

131 NV 中心

140 光照射取出部材、光ファイバプローブ、ダイヤモンドロッドの根元側部分

150 ダイヤモンドロッド

30

151 ダイヤモンドロッドの先端側部分

152 ダイヤモンドロッドの根元側部分

200 走査機構

300 光照射検出装置

301 光ファイバー

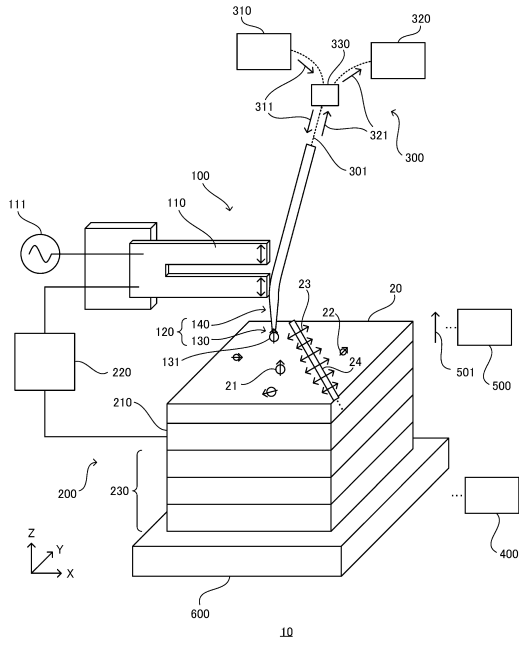
311 励起光

321 蛍光

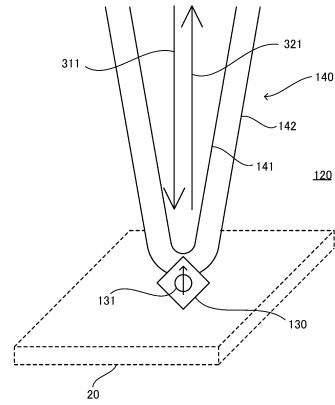
400 マイクロ波源

500 磁場印加装置

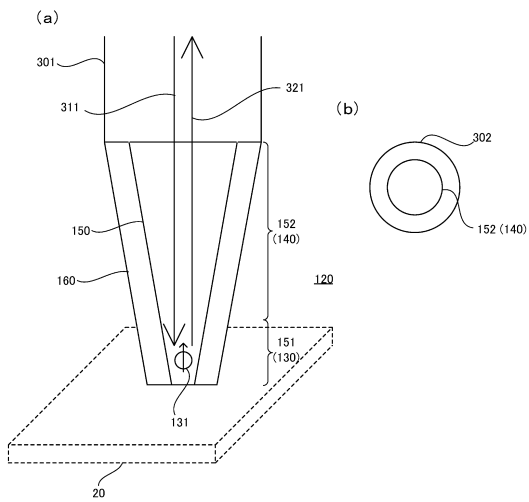
【 図 1 】



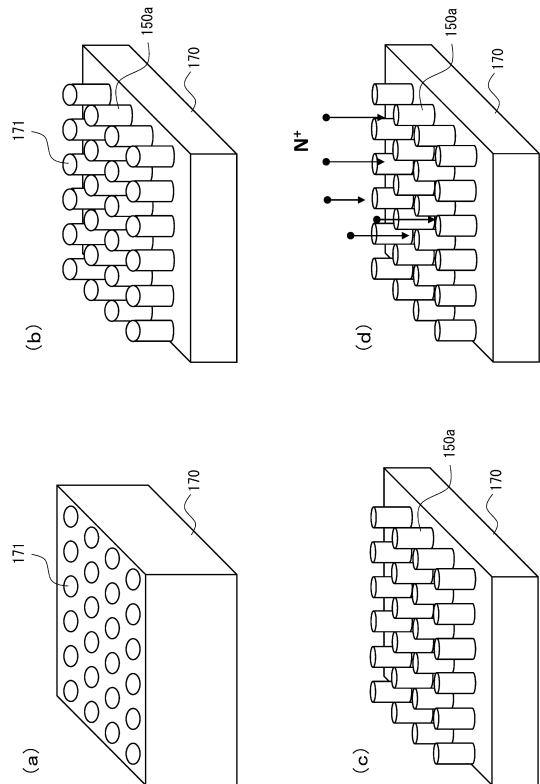
【 図 2 】



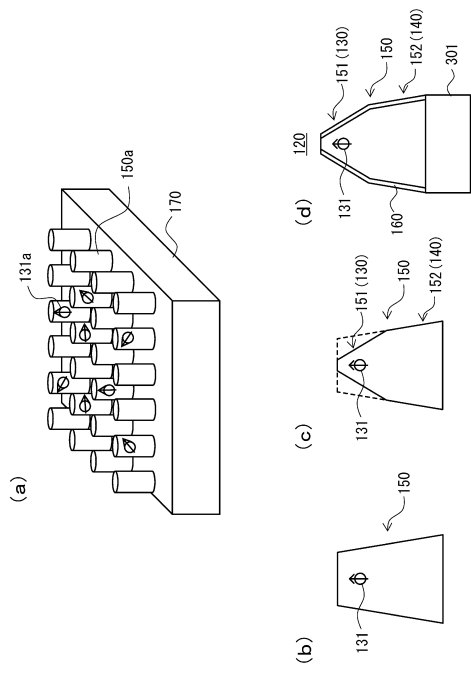
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

審査官 素川 慎司

- (56)参考文献 国際公開第2014/051886(WO, A1)
特開2002-181683(JP, A)
特開2003-344258(JP, A)
特開平07-174770(JP, A)
特開2002-014030(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0309265(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01Q 10/00 - 90/00