

## 近接場光学顕微鏡を用いた高感度吸収分光測定法の構築

(早大理工) ○堤内勇貴, 溝端秀聡, 井村考平

## Ultra-sensitive absorption spectroscopy using a scanning near-field optical microscope

(Waseda university) ○Yuki Tsutsumiuchi, Hidetoshi Mizobata, Kohei Imura

【序】ナノ粒子はバルクとは異なる光学的特性を示し、さらに集合化することで特異な特性を発現する。またナノ粒子は、粒径の減少とともに比表面積が増大するため、ナノ粒子近傍の環境の違いによって吸収特性が大きく変化する可能性がある。これらの特徴をとらえるためには、単一粒子の測定が必要である。光学顕微鏡を用いた吸収分光測定法により多数の粒子の吸収スペクトルを測定することが可能である。しかし、光源の揺らぎや検出器のノイズレベルに比べてナノ粒子の吸収量が小さいため、これを用いて単一ナノ粒子の吸収特性を測定することは困難である。ナノ粒子本来の吸収特性を理解するためには、単粒子レベルで吸収スペクトルの測定を可能とする高感度吸収分光測定法の実現が不可欠である。光の照射領域をナノ粒子のサイズ程度に微小化することができれば、吸光度を相対的に大きくすることができ、光源の揺らぎや検出器のノイズレベルの影響を軽減することができる。つまり、単粒子レベルでナノ粒子の吸収特性を得るためには、光の照射領域を従来の光学顕微鏡よりもさらに微小にする必要がある。本研究では、開口型近接場プローブ内部に発生する近接場光を利用して微小な照射領域を実現し、これを用いてナノ粒子の吸収分光を目指した高感度吸収分光測定法の検討を行なった。

【実験】吸収測定に用いる開口型近接場プローブは、化学エッチングによる光ファイバーの先鋭化<sup>1)</sup>、金属膜のコーティング、開口作製の3段階で作製した。先鋭化では、光ファイバーを緩衝フッ化水素水溶液に浸漬し、コア部分とクラッド部分の溶解速度の差を利用してエッチングした。濃度の異なる二種類のフッ化水素溶液を用いて先鋭化を行なうことで、ファイバー先端の形状を整形した。フッ化水素水溶液は、フッ化水素、フッ化アンモニウム、水の混合緩衝水溶液を用いた。1回目の化学エッチングの溶液にはフッ化水素、フッ化アンモニウム、水を1:1:1.7の比率で調製し、2回目の化学エッチングには1:1:10の比率で調製した緩衝フッ化水素水溶液を用いた。次に、スパッタリング法を用いてファイバー先端部に金薄膜を150 nm成膜した。開口は、金属コートした光ファイバーの先端をシリコン基板に垂直に押し付けて作製した。作製した開口型近接場プローブの開口径は走査電子顕微鏡(SEM)観察により決定した。また、作製した開口型近接場プローブの光透過効率(throughput)の開口径依存性を波長633 nm, 532 nmの入射光を用いて評価した。吸収分光測定の評価は、金微粒子(直径40 nm)を用いて行なった。

【結果および考察】図1に作製した開口型近接場プローブのSEMイメージを示す。図から、コア部分に先鋭化した突起があること、右上の先端部の拡大図において黒く観察される部分があることが分かる。黒く観察される部分は、金属膜からガラスが露出している部分、つま

り開口部分に相当する。作製した開口型近接場プローブの開口径は、作製条件に依存して 120 nm-800 nm であった。

図 2 に、入射波長 633 nm で測定した開口型近接場プローブの光透過効率

(Throughput) の開口径依存性を示す。

ここで光透過効率は、ファイバーへの入射光強度と開口型近接場プローブからの透過光強度から算出した。図から、開口型近接場プローブの開口径が入射波長程度以上のときは光透過効率が高くほぼ一定である一方、開口径が入射波長以下のときは光透過効率が急激に低下することが分かる。入射波長 532 nm を用いた場合にも同様の傾向であった。

図 3 に、開口径 150 nm の開口型近接場プローブを用いて測定した直径 40 nm の単一金微粒子の近接場吸収スペクトルを示す。近接場吸収スペクトルには、波長 550 nm 付近にプラズモン共鳴に起因する単一金微粒子固有の吸収ピークが観測され、従来の光学顕微鏡では困難な単一微粒子の吸収測定が比較的高い信号ノイズ比で実現されることが分かる。観測される吸光度は、開口型近接場プローブの開口径と単一金微粒子の吸収断面積から予想される値と概ね一致する。このことは、微小な照射領域を実現することで単一微粒子の吸収測定が可能であることを示す。近接場吸収スペクトルと光透過効率の測定の結果から、金微粒子の吸収測定限界の見積もりを行なった。その結果、開口径 30 nm の開口型近接場プローブを用いると直径 4 nm の単一金微粒子の吸収の測定が実現されると推測される。現在、近接場プローブの微小開口作製法の改善を進めており、これにより測定限界向上を目指している。

#### 【参考文献】

- 1) M.Ohtsu, *Near-Field Nano/Atom Optics and Technology*, Springer-Verlag (1998).

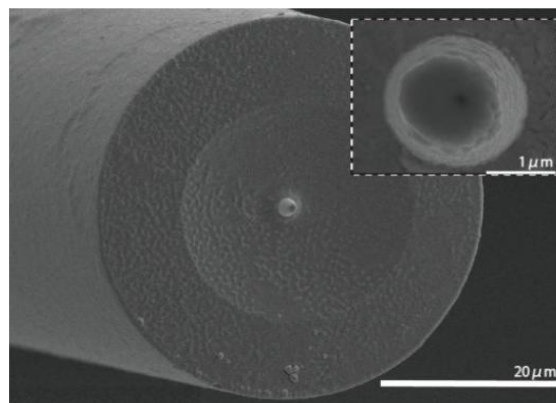


図 1. 作製した開口型近接場プローブ。右上の挿入図は、先端の拡大図。

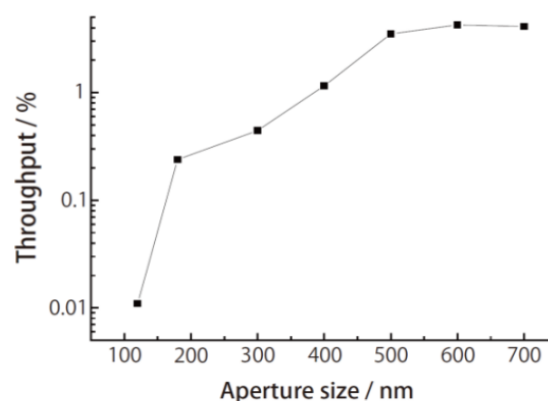


図 2. 作製した開口型近接場プローブの光透過効率 (Throughput) の開口径依存性。

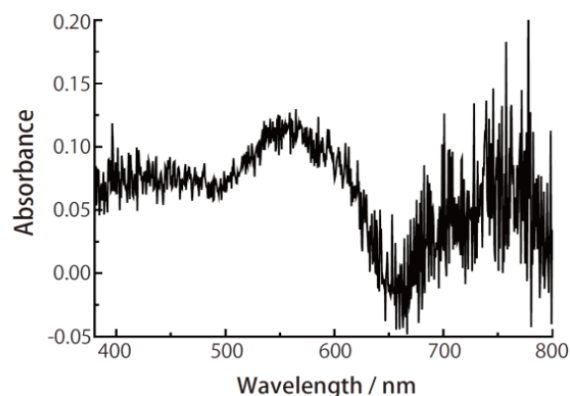


図 3. 単一金微粒子 (直径 40 nm) の近接場吸収スペクトル。