

## 表面プラズモンを利用した近接場ラマン分光

(産総研－界面ナノセンター) 二又 政之

[序] 従来の顕微鏡の空間分解能の限界(波長の約1/2)を超えた近接場光学顕微鏡が注目されている<sup>1)</sup>。我々は、金属コートした AFM カンチレバー(散乱型プローブ)を用いた局所ラマン分光とともに、全反射条件で、先端を化学エッチングにより先鋭化した光ファイバ(開口型)プローブを用いた超解像ラマン分光法について検討している<sup>2)</sup>。このとき、蛍光分光などに比べてラマン分光は著しく散乱断面積が低いために、何らかの方法で試料のラマン信号を増強する必要がある。ここでは、化学種によらず表面付近の電場を選択的に増強できる金属表面プラズモンを利用する手法について検討した。

[実験] 実験装置は、すでに報告しているもの<sup>2)</sup>と基本的に同様であるが、z-ピエゾの変更により低周波ノイズを抑制した。また、カバーガラス上に信号増強のための銀薄膜及び銅フタロシアニン(CuPc)試料を蒸着し、それを蛍光フリーのマッチングオイルで台形プリズム上に固定することで、試料へのレーザー光集光条件を変えず、異なる試料の信号強度を定量的に比較した。

[結果と考察] (1) プリズム表面に形成した銀島状膜上に蒸着した CuPc について、3nm 以下で CuPc 膜厚の低下とともに、ラマン信号強度が増大する(図1)。これに対して、同じ試料でも膜厚が 3nm 以上では、信号強度はほぼ一定である。さらに、CuPc を直接プリズム表面に蒸着した試料では、CuPc 膜厚の増加とともにラマン信号強度は単調に増加する。同じ試料を通常の顕微ラマン分光によりマクロに観察したときには、Ag 下地膜のあるなしにかかわらず、膜厚の増大とともにラマン信号強度は増大する。このとき、①膜厚依存性における強度データの場所によるばらつきが、膜厚の小さな領域で著しく大きい。これは、Ag 薄膜を下地に蒸着しないで、直接同じ膜厚の CuPc を蒸着した試料の信号強度の分散がごく小さいことと対照的である。②CuPc 表面に CaF<sub>2</sub> を 10-20 nm 厚さ蒸着した試料の信号強度は、CaF<sub>2</sub> のない試料とほとんど違いがない。CaF<sub>2</sub> 薄膜を Ag 表面に形成し、その上に CuPc を蒸着した試料でも、CuPc の信号強度は同じ膜厚ではほとんど違いがない(図1)。これらのことは、CuPc と CaF<sub>2</sub> の光学的性質の違いによるものと考えられる。金属/空気界面での LSP 電場の減衰距離は、球状 Ag 粒子のとき、表面からの距離の 12 乗に反比例して減衰する。しかし、もし金属表面に吸着種が存在するときは、その吸収スペクトルの存在により、増強された電場が熱として散逸されるために、この減衰距離はさらに小さくなる。これに対して、CaF<sub>2</sub> は可視部に吸収を持たないために、CuPc の下であろうと、上であろうと局所電場の急激な減衰には寄与しない。従って、いずれの場合にも、Ag/CuPc の系とほぼ同じ信号強度を与える。以上のことから、Ag 表面の CuPc の近接場ラマン強度が膜厚の減少とともに増大するのは、下地 Ag 薄膜の増強電場が、ナノスケールで大きな強度分布を持っているためと考えられる。このことは、FDTD 法による局所電場の数値計算の結果、①Ag 島状膜の接合部付近で、粒子形状・サイズ・集合状態により異なる共鳴状態を与えること<sup>3)</sup>、また②CuPc 層内のラマン散乱の積分強度が、CuPc 膜厚の減少とともにむしろ増大することとよく対応している。

## (2) 超解像ラマンイメージとトポグラフィの測定

金属微粒子系の LSP による局所電場分布を明らかにするために、約 50nm の分解能での超解像ラマンイメージを CCD により、トポグラフィと同時に測定した(図2)。

1) トポグラフィとラマンイメージの同時測定では、1ミクロン×1ミクロン領域を 16×16 ピクセルに分けて測定した。これは、ラマンスペクトル測定で十分な S/N を得るために、CCD の積算時間を 10 秒としたため、通常のように例えば 256×256 ピクセルとすると膨大な時間が(約 182 時間)が必要となり、その間の試料のプローブ位置に対するドリフトが深刻な問題となるためである。この 16×16 ピクセルでも、行きと帰りの測定を行うと、約1時間30分の測定時間が必要である。にもかかわらず、直後に測定した 256×256 ピクセルでのトポイメージが、fast scan(横)方向にのみ約 50nm のドリフトを示しているだけである。すなわち、closed loop フィードバック制御を利用しているためにドリフトは十分小さい。

2) 得られたトポ像とラマンイメージはよく対応しており、右側に存在する島状膜が大きなラマン散乱強度を有していることを示している。これは、個々の金属ナノ粒子の局在表面プラズモンの電場の違いとそれらの間のカップリング(干渉や多重散乱)により、トポグラフィとは異なる電場分布が形成されていることを反映している。この点は、金属下地膜の LSP を利用して超解像でのラマン散乱測定を行う場合に、その解釈について注意しなければならない点である。これに対して、カバーガラス表面に直接蒸着した

CuPc(30nm厚さ)では、局所的なラマン散乱強度の違いはほとんど観測されない。CuPc膜厚が大きいときには特に、表面の微視的な構造ではなく、実質的に厚さによりラマン信号強度が決まるためと考えられる。このほか金属微粒子系でのLSPの干渉・多重散乱の局所電場に与える影響に関連して、近接場弾性散乱イメージ及びラマンイメージの測定の結果についても報告する。

[参考文献] 1. M. Ohtsu(Ed.), "Near-field Nano/Atom Optics and Technology" (Springer, Tokyo, 1998). 2. M. Futamata, A. Bruckbauer, Chem. Phys. Lett., 341 (2001) 425. 3. M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa, J. Phys. Chem. B, in press.

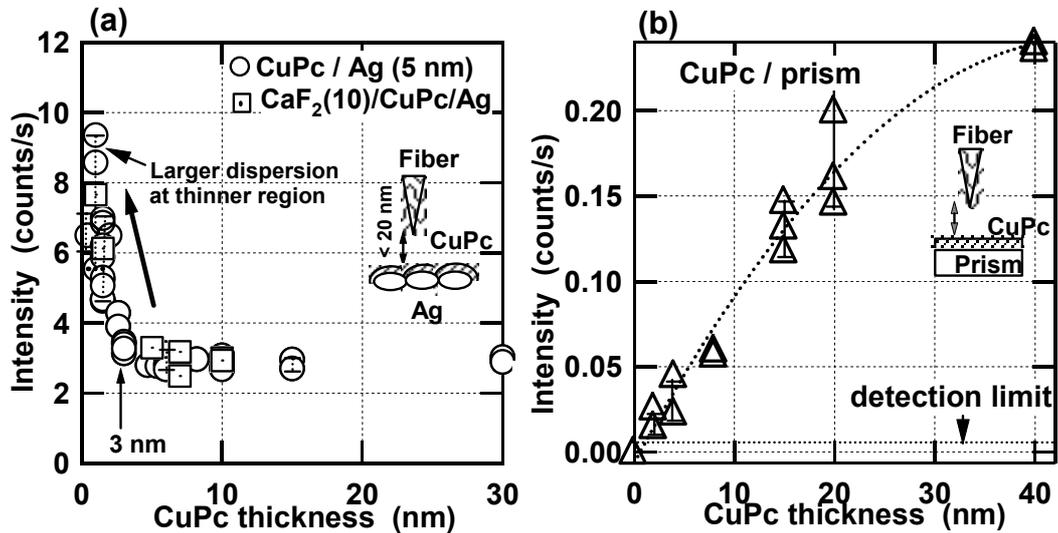


図1 近接場プローブで観測した(a)CuPc/Ag/prism, (b)CuPc/prismのラマン散乱光強度のCuPc膜厚依存性

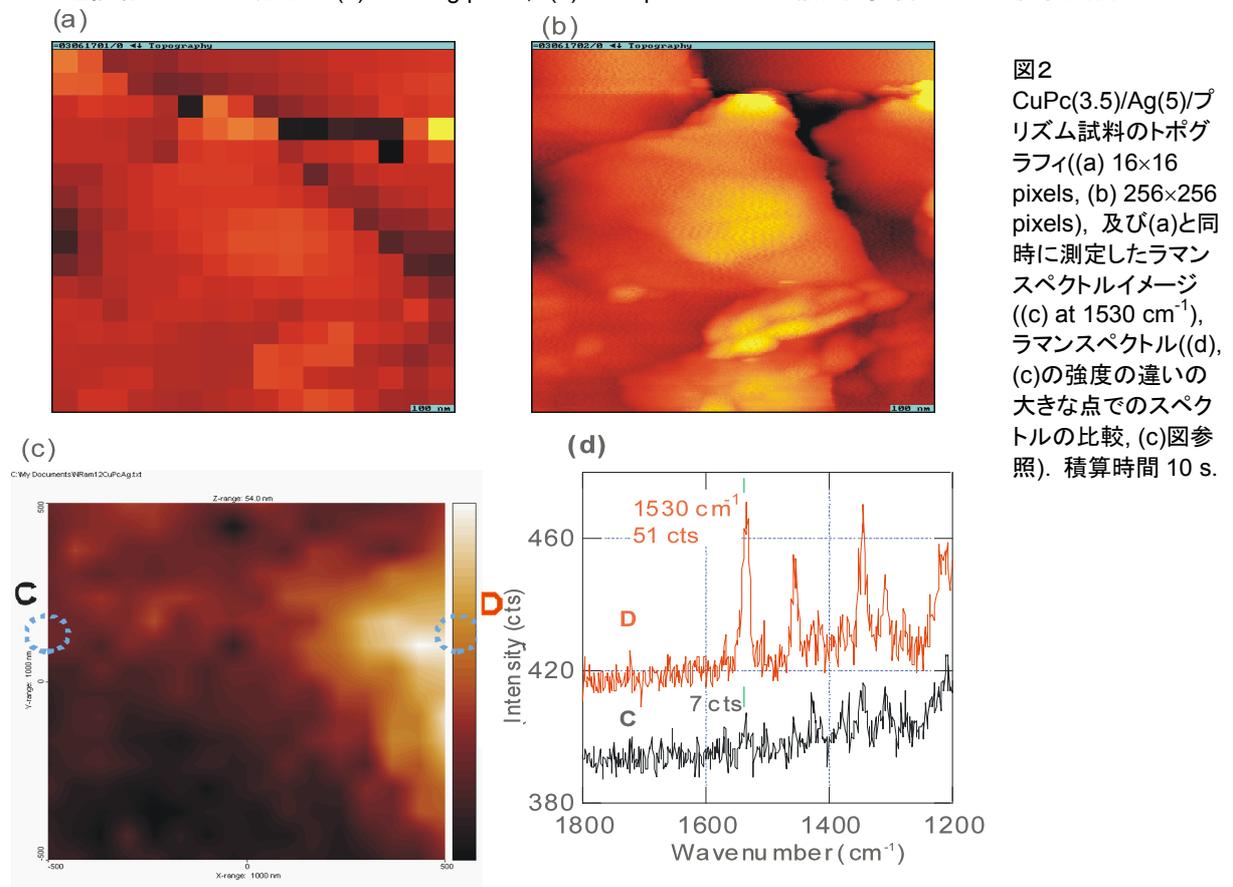


図2 CuPc(3.5)/Ag(5)/プリズム試料のトポグラフィ((a) 16×16 pixels, (b) 256×256 pixels), 及び(a)と同時に測定したラマンスペクトルイメージ((c) at 1530 cm<sup>-1</sup>), ラマンスペクトル((d), (c)の強度の違いの大きな点でのスペクトルの比較, (c)図参照). 積算時間 10 s.