

ナノメートルスケールの局所構造解析を実現する最先端分光手法の開発

技術開発企画部 村上 昌孝

要 旨 金属チップ先端などに局在化する近接場光を利用した分光分析技術はナノメートル領域の化学構造の解析を可能にする手法として強く期待されている。チップ増強ラマン分光法や近接場ラマン分光法はその代表的な手法であり、原理解明や応用に関する様々な研究が行われてきた。本稿ではそれらの材料分析への適用例を示し、材料解析に対する実用性について言及する。

1. はじめに

ラマン分光法は分子や結晶格子の振動を測定する手法であり、その振動スペクトルの解析により、組成、結晶構造、結晶性、配向などの化学構造のみならず、応力、分子間相互作用などの状態に関する情報も得られる。散乱型の分析であるため、非接触であり、測定時の雰囲気制御などの多様性も高い。指向性が高いレーザー光を光源として用いるため、集光効率が高く、顕微光学系を用いた微小部位の分析が可能である。しかしながら、空間分解能を決定する集光点のサイズは、光の回折限界に律速されるため、波長程度に制限される。空間分解能の向上にはスポットサイズの縮小が必要である。

波長よりも小さな粒子に光を照射すると、その周りにはエバネッセント波と呼ばれる局在光が発生する。また、波長よりも小さな開口に光を照射しても透過することはできないが、一部の染み出し光が発生する。これらはいずれも近接場光である¹⁾。近接場光は空間を伝搬しないため、その電場分布は微小粒子のサイズや開口径程度に制限される。したがって、近接場光を光源として用いることにより、光の回折限界を超えたナノメートルスケールの空間分解能が達成可能となる。

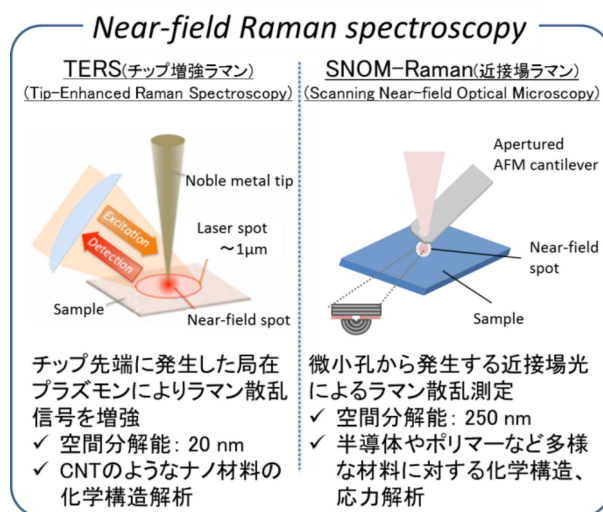


図1 近接場光を利用したラマン分光法³⁾

チップ増強ラマン分光法 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: TERS) はナノメートルサイズの先端径を有する金属プローブに光を照射し、先端に発生する近接場光を励起光源とする分光手法である²⁾。プローブの先端に試料を近接させて、近接場光との相互作用によって誘起されるラマン散乱光を検出する。プローブの材質が金属であることにより、プローブ先端には増強電場（局在表面プラズモン）が発生し、試料からのラマン散乱光の電場強度を飛躍的に増強する。これにより局所領域からの微弱な信号が検出可能となる。増強効率は主にプローブの材質や形状、励起光の波長に