

チューニングフォーク制御TERS顕微鏡のための 金属コート誘電体プローブの作製

田口敦清¹⁾, 早澤紀彦¹⁾, 米山英男²⁾, 河田聡¹⁾

(1) 近接場ナノフォトニクス研究チーム
(2) 学習院大学大学院

先端増強ラマン顕微鏡(TERS 顕微鏡)を実用的な分析ツールとして完成させるためには、強い先端ラマン増強を再現性良く得るための TERS プローブの作製が最も重要な課題である。高い再現性を発揮する TERS プローブの構造について、我々の研究チームではこれまで、金属を被覆するプローブ母材の屈折率の重要性を指摘してきた[1, 2]。金属を被覆するシリコン(Si)製カンチレバーは屈折率が高いため($n=4.4$)、プラズモン共鳴は赤色に近い波長域に現れる。それに対して、表面に熱酸化処理を施した Si カンチレバーに金属を被膜すると、金属と Si の間に透明な誘電体の層が挟まれた構造になり、金属が感じる屈折率が低下する。その結果、先端の金属のプラズモン共鳴が短波長側にシフトし、可視域の励起レーザーに対して、より強いプラズモン共鳴が得られる。熱酸化 Si プローブを母材に用いることで、波長 532nm の励起レーザーに対する増強再現性が格段に向上した[2]。

以上の熱酸化を用いた一連の研究は、Si 製 AFM カンチレバーを TERS プローブの素材に用いることを念頭に行われたものであるが、同様の効果は、石英ガラスファイバー（屈折率 $n=1.5$ ）を先鋭化し、その先端に金属をコートすることによっても得られる。この金属コート誘電体プローブは、チューニングフォーク(TF)の先端にマウントして AFM として使用するが、TF-AFM では TF の変位を電氣的に検出する。そのため、カンチレバーのように光フィードバック用のレーザーを別途入れる必要がなく、ラマン励起に用いるレーザー波長の設計自由度が高いという利点がある。光フィードバック用のレーザーとラマン励起レーザーのスペクトルオーバーラップを気にする必要がないため、特に、ブロードバンドな超短パルス光源をラマン励起に用いる場合に有効である。さらに、金、銀、アルミニウムをはじめとして、ガラス上にコーティングが可能な材料であれば、どのような材料であってもプローブ先端にナノ構造化できるので、波長やアプリケーションに応じて様々な物性的特質を先端に持たせることができ、設計自由度が高い。本研究では、石英ガラスファイバーの先鋭化技術を確立し、さらに銀をコーティングして、TF 用 TERS プローブを新規に開発した。

石英ガラスファイバーはフッ化水素酸(HF, 濃度 50%)エッチングにより先鋭化した。図 1 に、SEM 画像に基づいて評価したファイバー直径のエッチング時間に対する変化を示す。エッチングは時間に対してほぼリニアに進行し、約 31 分で先鋭化が終了していることが分かった。しかしながら、HF は揮発性が高いため、先鋭化

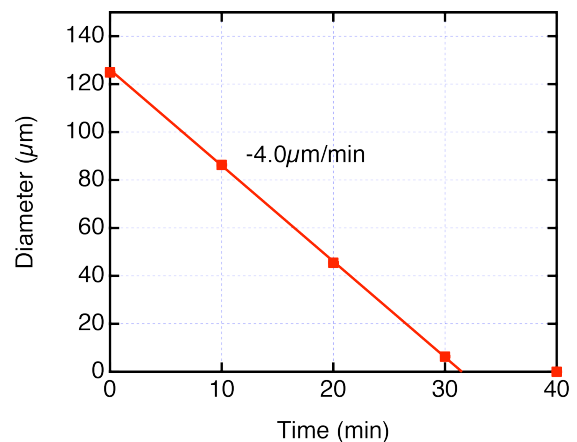


図 1. ファイバー直径とエッチング時間の関係。HF 濃度 50%。室温。リニアフィットにより得られたエッチングレートは 4.0μm/min。

が完了した後も、気相エッチングが余剰進行し、先端の鈍化が見られた。この余剰エッチングを防ぐために、HF 溶液の上に 1-ブロモデカンを厚さ約 1mm となるように浮かべ、HF 溶液面をキャップした。1-ブロモデカンがあることで、ファイバーが HF-ブロモデカンの界面までエッチングされた段階で、反応が自動的に停止し余剰エッチングを防止する。図 2(a)に、エッチング開始後 40 分経過後に引き上げた石英ファイバー先端の SEM 像を示す。先端径は 10nm 以下まで先鋭化されており、余剰エッチングによる先端の鈍化もみられなかった。コンタミネーションや振動対策など歩留まり低下の要因除去を行い、歩留まりはほぼ 100%が達成されている。

次に、先鋭化した石英ファイバーの先端を銀で被覆した。厚さ 60nm の銀を $0.5\text{\AA}/\text{s}$ の堆積レートで真空蒸着した。図 2(b)の SEM 画像に示されるように、このような鋭角のファイバーにおいても先端が銀でコートされることを確認した。

作製した金属コート誘電体プローブはエポキシ系グルーを用いて TF 先端に固定した。完成した TF センサーの外観を図 3(a)に示す。このプローブを AFM に装着し、AFM として正常に動作することを、グラフェンの形状像測定から確認した(図 3 (b))。今後、カーボンナノチューブの TERS 測定を行い、開発したプローブのラマン増強度や分解能など諸特性の評価を行う。

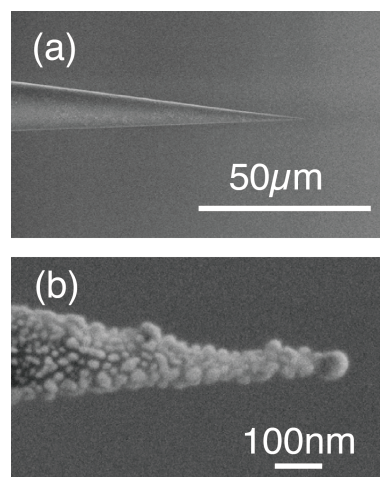


図 2. (a) HF 溶液（濃度 50%）により先鋭化された石英ファイバー先端の SEM 画像。(b) 銀コートした石英ファイバー先端の SEM 画像。厚さ 60nm、蒸着レート $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 。

関連文献

1. Taguchi, N. Hayazawa, Y. Saito, H. Ishitobi, A. Tarun, and S. Kawata, “Controlling the plasmon resonance wavelength in metal-coated probe using refractive index modification,” *Opt Express* **17**, 6509–6518 (2009).
2. N. Hayazawa, T. Yano, and S. Kawata, “Highly reproducible tip-enhanced Raman scattering using an oxidized and metallized silicon cantilever tip as a tool for everyone,” *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1177–1182 (2012).

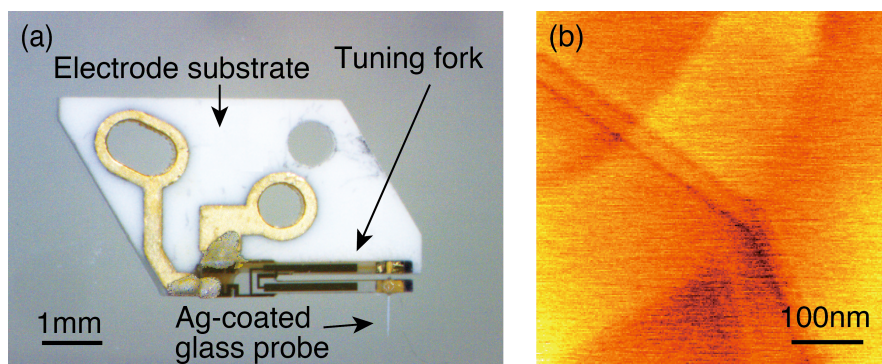


図 3. (a) チューニングフォークセンサーにマウントされた銀コート石英ファイバープローブの概観。(b) 測定したグラフェンの形状像。