

シリコン/金複合プローブにおける光増強メカニズムを解明 ーナノスケール化学分析の実用化へー

概要

探針増強ラマン分光法 (TERS) は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) とラマン分光法を組み合わせた、光の回折限界を超える空間分解能で試料表面の組成分析を行うことができるナノスケール化学計測手法であり、医薬品・二次電池をはじめとするあらゆる分野において新規材料開発や性能向上に役立つことが期待されています。

TERS では、金などの貴金属で作られたプローブの先端にラマン励起光を照射することで、先端の貴金属粒の表面で励起光が増強されることを利用します。プローブ先端直下の領域だけが強い励起光で励起されるため、ラマン分光の空間分解能は飛躍的に高くなります。したがって、TERS で高い空間分解能を得るためには、プローブ先端において励起光の電界が大きく増強されることが重要となります。一方、高いコントラストを得るには、プローブ先端の周囲から返ってくるラマン散乱光 (背景光) の抑制も重要です。

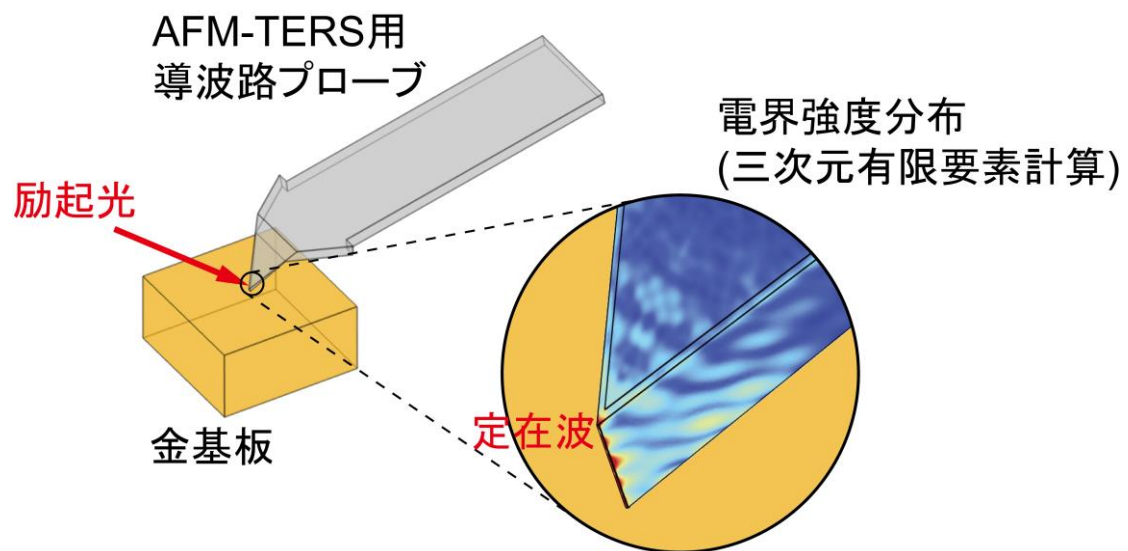
最近、集束イオンビーム (FIB) によって市販されている原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバー探針の先端付近に光の通り道 (導波路構造) を設けた TERS プローブが提案されました。この導波路プローブを用いれば、プローブ先端から少し離れた場所に照射したラマン励起光がプローブ先端まで伝わるので、背景光が抑制できます。一方、導波路プローブへの励起光の照射角度・位置次第で、非常に強いラマン散乱光が返ってくることも分かってきました。

この導波路プローブの母材である AFM のカンチレバーはシリコン製で、複数の方向から金を堆積し、FIB 加工によって作製されますが、複雑な形状のシリコンと金の複合体であり、どのようにラマン励起光を照射すれば、最も強いラマン散乱光が得られるのか、また最も背景光を抑制できるのかを解析することは困難であり、プローブ先端での電界増強効果メカニズムは分かっていませんでした。

今回、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 伊藤 正尚 氏 (博士課程 3 年) ・小林 圭 准教授らは、有限要素法を用いて、複雑な構造の導波路プローブの三次元電磁界計算を行い、様々なラマン励起光の照射条件のもと、ラマン散乱光と背景光の強度を解析しました。その結果、励起光を TERS プローブの前面から照射したときに最も強い信号強度が得られることが分かりました。また、プローブ先端付近に定在波が生じることが分かりましたが、このことから、光増強のメカニズムは避雷針効果および局所表面プラズモン共鳴効果に基づくことが示唆されました。

本研究によって、プローブの前方から光照射することで TERS の励起光が強く増強され、高いラマン散乱光強度が得られることが分かり、そのメカニズムが明らかになりました。論文では、前方照射に適した新規 TERS プローブも提案しており、前方からの光照射は既存の多くの AFM 装置との適合性が高いため、本研究の成果によって TERS 計測の普及が加速され、材料化学の発展が後押しされることが期待できます。

本研究成果は、2025 年 8 月 20 日に、アメリカ化学会 (American Chemical Society) 出版の「*Nano Letters*」誌に掲載されました。



<論文タイトルと著者>

タイトル：Three-Dimensional Electromagnetic Calculations of Frontal Illumination TERS with a Thin-Film Plasmonic Waveguide Probe (プラズモン薄膜導波路プローブを用いた前方照射探針増強ラマン分光における三次元電磁界計算)

著者：伊藤 正尚、郎 朗、張 開鋒、小林 圭

掲載誌：Nano Letters

D O I：10.1021/acs.nanolett.5c03142

U R L：<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5c03142>

<研究者情報>

伊藤 正尚 <https://orcid.org/0009-0003-6979-6123>

小林 圭 <https://kdb.iime.kyoto-u.ac.jp/profile/ja.4b33fb7623fb8e98.html>