近接場赤外顕微分光・イメージング

河田 聡^{*1,*3,*4}, 井上 康志^{*2,*3,*4}

^{*1}大阪大学 大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

^{*2}大阪大学 大学院生命機能研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

^{*3}理化学研究所 (〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1)

^{*4}JST-CREST

Near-Field Infrared Microspectroscopy for Chemical Imaging

Satoshi KAWATA^{*1,*3,*4} and Yasushi INOUE^{*2,*3,*4}

^{*1}Department of Applied Physics, Osaka University, 2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

^{*2}Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University, 2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

^{*3}RIKEN, 2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

^{*4}JST-CREST

(Received July 31, 2003)

Near-field optical microscopy provides us with super-resolving capability of optical and spectroscopic imaging/sensing by confining photons within a much smaller region than their wavelength. In this article, we review near-field infrared microscopy and spectroscopy for chemical analysis and imaging of materials at nanometric scale. After brief introduction to near-field optics, key elements for realization of near-field IR microscopy are described. Then, we show several experimental results of near-field IR spectroscopy using a several kinds of IR light sources and near-field probes. Possibility for application of FEL to near-field IR spectroscopy is also discussed.

Key word: Near-Field Optics, NSOM, Infrared Microspectroscopy, FEL, Nanoscience, Nanotechnology

1. はじめに

近接場顕微鏡は、光の波長よりも小さな直径をもつ微小開口等の近接場プローブを用いて微小な領域に光を閉じ込めることにより、回折限界を超えた空間分解能を実現する^{1,2)}。この近接場顕微技術を赤外顕微分光法に取り入れることで、現状では10数ミクロン程度の空間分解能を、サブミクロン以下にまで向上させることが可能となる。ところが、通常用いられる赤外光源は熱型の光源(黒体輻射)であり、広帯域なスペクトルを有するものの低輝度で、赤外光のエネルギーを空間的に絞り込むことが困難である。近接場観察の際は空間がさらに微小化することで空間的なエネルギーの利用効率が低下し、また分光測定を行うことで、スペクトル的にもエネルギーが微細化される。したがって、赤外領域で近接場顕微分光を行うには、高輝度かつ広帯域な赤外光源が必要となる。中赤外自由電子レーザーはそのような要求に応える赤外光源の一つである。もちろん、中赤外自由電子レーザーの応用としても近接場赤外顕微分光は重要視され、中赤外自由電子レーザーを所有する施設の多くではその研究開

発が進められている^{3,4)}。中赤外領域における近接場分光技術の確立は、サブミクロンからナノスケール分解能の材料・物質の組成分析や構造解析、とくに、有機化合物等の同定法、半導体内のサブバンド間遷移の分析法等、基礎研究から産業応用に至るまでの広範囲にわたる新しい顕微分光分析技術を提供すると期待される。

本稿では、近接場赤外顕微分光法の基礎と実際について紹介する⁵⁾。まず、空間中を伝搬する光よりも短い波長をもつエバネッセント場について述べ⁶⁾、近接場顕微鏡ではそのエバネッセント場を用いることで回折限界を超える分解能を達成することを示し、さらにエバネッセント場を生成するプローブなど近接場顕微鏡の要素技術を紹介する。また、これまでに報告されている近接場赤外顕微分光法の実施例をいくつか示し、赤外自由電子レーザーの光源としての可能性等について議論したい。

2. 近接場顕微鏡

2.1 エバネッセント場

光学顕微鏡の空間分解能を上げるための基本的原理

は、波長 λ を短くすることである。振動数 ω を変えることなく、屈折率も固定して、非線形現象を用いず、それでもなお波長 λ を短く(すなわち光速を遅く)するような波が、Maxwellの電磁波方程式の解として存在する。そのような波をエバネッセント波、振動場をエバネッセント場と呼ぶ。エバネッセント波は、伝搬方向に直交して虚数の波数、波長を有し、量子論的には、虚数の運動量とエネルギー成分を持つ。虚数の運動量成分は、波の非伝搬・減衰を意味し、したがって境界面の近接場領域に局在する。

エバネッセント場は高屈折率媒質(例えばガラスプリズム)から低屈折率媒質(例えば空気)に臨界角以上の角度で光を入射したとき、低屈折率媒質側の界面近傍に発生する。すなわち、透過光がSnellの関係において屈折する角度を失い、光は全反射し、透過波がエバネッセント波化する。全反射条件におけるエバネッセント波の波長は、Fig. 1に示すように、高屈折率媒質側の波の境界面での波長(すなわち境界面方向成分)と一致し、丁度、プリズムの裏側からプリズム裏面で揺れている波を見ているように理解することができる。その波長は、プリズム内での伝搬光の波長で決まり、空気中での伝搬光の波長よりも必ず短い。もし短くないのなら、光は空気側に放射(伝搬)されるはずである。

電子論的に考えると、入射側の誘電体の表面の電気双極子が、光の入射によって振動させられることによって、境界面の低屈折率媒質側に、入射側と同じ振動電場分布が形成される、と理解できる。その波長は、入射側の誘電体における伝搬波長の境界面方向成分に対応する。しかし、それは射出側の低屈折率媒質中では光の伝搬の関係を満足せず、結局、この振動電場は射出媒質側には伝搬して放射することはできず、境界面から離れていくに従って減衰していく、非放射な波(エバネッセント波)となる。

このようなエバネッセント場は、全反射だけではなく光の波長よりも微小な構造による散乱によっても生成される。波長よりも微小な構造に照射され、散乱された光には空間中を伝搬する成分以外に、非伝搬・非放射な電磁場であるエバネッセント場が含まれる⁷⁾。このエバネッセント場の見かけ上の波長は微小構造と同程度で、その

Fig. 1 Generation of evanescent field due to total internal reflection.

局在距離も微小構造程度である。このエバネッセント場を検出するあるいはエバネッセント場で試料を照明することで、試料の微小構造の情報を可視化することができる。エバネッセント場の短波長性から、エバネッセント場を検出するあるいはエバネッセント場で照明することができれば、波長以下の分解能を実現できる。このようなエバネッセント場すなわち近接場光を取り扱うのが近接場光学である。これに対して、従来の光学顕微鏡では、伝搬光成分だけを対物レンズで集光し、非伝搬なエバネッセント場を取り扱うことができないことから、分解能の制限(～波長程度)が生じていた。

2.2 近接場顕微鏡

近接場顕微鏡は、試料構造に局在するエバネッセント場を検出する(あるいはエバネッセント場で照明する)ための光学顕微装置である。エバネッセント場は空間中を伝搬できないため、近接場プローブをエバネッセント場内に挿入し、エバネッセント場を伝搬光に変換する(あるいは近接場プローブでエバネッセント場を生成し、そのエバネッセント場を試料の微小構造と結合させ、伝搬光に変換する)。プローブを試料表面近傍で走査しながら、この変換された伝搬光をレンズ等で集光して検出することで、試料構造を観察することができる。これが近接場顕微鏡の結像原理である^{6,8)}。観察される光学像は、微小構造に局在したエバネッセント場分布であるため、光の波長よりも微小な構造を観察できる。ただし、エバネッセント場の局在距離は微小構造程度であるため、プローブは試料構造に近接して走査する必要がある。

近接場顕微鏡は、光源、プローブ、照明光学系、集光光学系、検出器、走査機構および制御表示部から構成される。基本構成例をFig. 2に示す。このうち、走査機構および制御・表示部については走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)等の走査プローブ顕微鏡技術が、光源・照明/集光光学系・検出部については従来の光学顕微鏡技術がそのまま利用することができる。また、近接場顕微鏡を分光器等と接続することで、波長スペクトル、時間分解スペクトルなどの測定あるいはマッピングを超解像化できる⁸⁾。

Fig. 2 Configuration of near-field scanning optical microscopy.

2.3 近接場プローブ

赤外光を近接場照明あるいは検出を行うためのプローブとして、いくつかのタイプが提案されている (Fig. 3).

(a)は赤外域で透明な光学結晶を半球形状プリズムにしたプローブで、固体浸レンズ (SIL: Solid Immersion Lens) とも呼ばれるものである^{9,10)}。半球の中心に向け集束光を照射すると、臨界角以上で入射した光はプリズム底面で全反射し、このときプリズム裏面側では入射場がエバネッセント場化している。臨界角以上の光だけを輪帯状にプリズムに入射することで、プリズム裏面側でエバネッセント場集光スポットが形成される。このスポット径はプリズムを用いないで生成した集光スポットに比べて、結晶の屈折率分小さくなることから、このスポットを用いて近接場観察することで、空間分解能を向上させることができる。たとえば、Geの赤外域での屈折率は4であることから、空間分解能は1/4にすることができ、またマッピング時の観察領域の面積は1/16にすることができ

Fig. 3 Near field probe for infrared spectroscopy, (a) SIL probe, (b) Apertured fiber probe, (c) Sharpened dielectric probe, (d) Apertured cantilever probe.

る。もちろん、このプローブの分解能は回折現象による波長の制限を受けるものの、光量のスループットが高く、実用性が高いプローブであり、ATR用のプリズムを用いて容易に実現することができる。

(b)は可視光域で一般的に用いられている光ファイバプローブである。赤外用光ファイバの材質には、フッ化物ガラス^{11,12)}やカルコゲン化物ガラス^{13,14)}が用いられている。フッ化物ファイバは光損失が比較的低いが、波長透過領域が6 μm 程度までで、赤外分光で有用な指紋領域(8~16 μm)では吸収が大きく利用が困難である。一方、カルコゲン化物ファイバは光損失がやや高いが、透過波長領域が広く、指紋領域でも用いることができる。ファイバの先鋭化は、可視光ファイバプローブと同じように、化学的なエッチング、加熱切断、あるいはその兼用で実施されている。微小開口の作製法も可視光ファイバと同様に金属フィルムを斜め方向から蒸着することで行われている。

(c)は赤外域で透明な光学結晶を機械的な研磨等で先鋭化し、その先端に金属フィルムをコーティングし、微小開口を施したプローブである¹⁵⁾。空間分解能は微小開口径で決まることから、波長の回折限界を超えた分解能を達成することができる。このプローブの特徴は、光ファイバプローブと比べると、微小開口まで光を伝搬する際に波長よりも狭い領域を光が通らないことから、開口部以外での散乱が生じず、光学的スループットが比較的高いことがあげられる。

(d)はチップ先端に微小開口を設けたカンチレバープローブである¹⁶⁾。Fig. 4(a)にその模式図、(b)にチップ先端のSEM像、(c)にカンチレバー全体の光学像を示す。チップ先端はCr製でその先端に300 nm $\times$ 500 nmの微小開

Fig. 4 (a) Apertured cantilever, (b) SEM image of the tip, (c) whole image of apertured cantilever.

口がある。このカンチレバーはシリコンプロセスにより作製したものである。したがって、再現性の高い微小開口径を実現でき、かつ、複数のカンチレバーを同時に作製することが可能である。また、Fig. 3(c)の誘電体先鋭化プローブと同様の理由により光学的スループットが高い。

これ以外にも、先端に開口がない散乱型の金属プローブ¹⁷⁾が赤外近接場顕微鏡でも利用されている^{18,19)}。ただし、Kramers-Kronigの関係より吸収スペクトルが変化するところでは屈折率も変化することから、散乱型プローブで吸収測定を試みると、光散乱として近接場信号を検出するため、近接場光の変化が、吸収によるものなのか、散乱によるものなのかを区別することができないという問題点が指摘されている。

2.4 赤外光源

赤外分光では吸収スペクトルから物質の同定を行うことから、光源は連続なスペクトルを持つことが要求される。したがって、赤外顕微分光を含めて赤外分光分析では、グローバ光源等の熱源が主に光源として用いられる。この光源は黒体とみなせ、スペクトル帯域は連続的に2.5 μm から10 μm 以上をカバーする。しかし、輝度は低く、また発光面積も広いため、赤外光のエネルギーを集中させることが困難で、近接場赤外分光用には非常に暗い光源である。これに対し、赤外域でチューナブルに発振するレーザーが、レーザー技術の進展により、開発され、赤外近接場顕微鏡に利用され始めている。自由電子レーザーはそのうちの一つである。あるいは、チタンサファイアレーザー等の超短パルスレーザーをシード光とする光パラメトリック現象を利用した差周波発生(DFG: Differential Frequency Generation)も近接場分光の光源として用いられることがある¹²⁾。

あらかじめ決まった波長による吸光度の違いを測定する場合には量子カスケードレーザーの利用も可能である。量子カスケードレーザーでは、半導体の超格子構造によるサブバンド間遷移を用いることで、赤外光発振を得、超格子構造を変化させることで、サブバンド間エネルギーを調整し、任意の波長の赤外光を発振させることができる。さらに、1つの素子から多波長の発振が可能な半導体レーザーも開発され、赤外近接場顕微鏡の光源としての利用も検討されている。

各赤外光源の典型的な輝度は、10 μm の波長でバンド幅を10 nmとすると、2000 Kの黒体輻射(熱源)では、 3×10^{-6} W/mm²/sr、DFGでは5 W/mm²/sr、量子カスケードレーザーでは 10^3 W/mm²/sr、FELでは 5×10^4 W/mm²/srとなる¹³⁾。このうち、自由電子レーザー、DFGはピコ秒程度のパルス発振をすることから、炭酸ガスレーザー(5×10^5 W/mm²/sr)よりも大きなピーク強度をもつ。

3. 近接場赤外顕微分光

3.1 FT-IR(フーリエ変換赤外分光装置)を用いた近接場赤外顕微分光

FT-IRは熱源を光源として用いることから、中赤外域に

わたり連続的なスペクトルを利用することができ、かつ同時にスペクトルを取得できる。赤外分光では標準的な光源、分光器であり、近接場赤外顕微分光でも利用したい光源である。しかし、前節でも述べたとおり、非常に暗い光源であり、実現するには工夫が必要である。その1つが、Fig. 5に示すスリット型の微小開口プローブを用いた近接場赤外顕微分光装置である^{20,21)}。FT-IR、赤外顕微鏡、開口プローブ、および赤外検出器(HgCdTe)から構成される。開口の形状をスリット型にすることで、1次元方向にのみ超解像性を持たせることで、光量を増大させ、明るい光学系を実現している。プリズムには、円錐型のZnSe結晶を用い、底部に金薄膜を蒸着し、金薄膜上にスリット状開口(1 $\mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$)を設けている。図に示すようにスリットはカセグレン対物の焦点位置に一致させることで収差なく近接場光を集光することを実現している。FT-IRからの干渉信号をカセグレン対物鏡により試料に照射し、試料からの透過光を、スリット開口を通して、検出する。このとき、プローブと試料間の距離をスリット幅(1 μm)より近付けることで、試料表面近傍に局在する近接場赤外光の検出が可能となり、波長によらずスリット幅程度の分解能を達成できる。赤外検出器からの干渉信号をコンピューターによってフーリエ変換することで、スペクトルを得る。

Fig. 6はこの装置を用いてエポキシ樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる薄膜を測定した結果である。縦軸はエポキシ樹脂の吸収がある1740 cm⁻¹(5.7 μm)における透過率を、横軸は試料の走査位置を示す。2つのフィルムの間に約1.4 μm のエッジが見られる。この結果から、スリットプローブを用いることで、波長以下の分解能で透過率を測定できることがわかる。Fig. 7はKBr平板上に

Fig. 5 Near-field IR microscope with a slit probe.

Fig. 6 Near-field absorption image of two-layer film.

Fig. 7 Near-field absorption spectrum of PVA film.

コートしたPVA (Polyvinyl alcohol) 薄膜(膜厚: $1\ \mu\text{m}$)のエッジ部において測定した近接場赤外吸収スペクトルである。Fig. 7のa, b, cはそれぞれ図中の薄膜エッジ部に示した位置に相当するスペクトルである。PVAがコートされていないところでは赤外光の吸収が見られないが、PVAがコートされているところでは、その膜厚にしたがい透過率の異なる赤外スペクトルが得られることが示されている。スリットプローブは1次元方向にしか超解像性を示さないが、多層膜フィルムの断面分析には有用な手法である。

このプローブを用いて、2次元的に超解像を得ることも可能である²¹⁾。1次元走査しながら各点でスペクトルを測定した後、角度を変えて同様に1次元走査し測定し、この操作を繰り返す。多数の線積分データに対して、ラドン変換を施し、2次元像を再構成することができる(X線CTの原理と同じ)。試料自身が偏光特性を持たない限り有効な方法である。

3.2 差周波発生を用いた近接場赤外顕微分光

NISTのStranickらは、中赤外域で2次元の近接場観察を可能とする高輝度、波長可変の赤外光源の一つである光パラメトリック差周波発生法を利用した近接場赤外顕微分光法を報告している¹²⁾。差周波発生により得た中赤外パルス光を用いて、フッ化物光ファイバプローブ先端の微小開口を通して近接場照明する。試料からの透過光はCaF₂レンズで集光し、赤外検出器で受光する。赤外パルス光は $140\ \text{cm}^{-1}$ のスペクトル広がりをもつことから、検出器には回折格子による分光器とInSbのアレー検出器を組み合わせたポリクロメーターを利用することで、マルチチャンネルに複数の吸収線を同時検出することを実現した。用いたファイバプローブの開口径は $340\ \text{nm}$ で、 10^{-5} 程度の光学的スループット(伝達効率)を達成している。TiO₂の微小球(直径 $500\ \text{nm}$)を分散したアクリル系のポリマーフィルムを $3.4\ \mu\text{m}$ の波長(-CHの伸縮モード)により観察し $450\ \text{nm}$ の空間分解能を実現している。また、このときの検出限界は透過率で 6×10^{-3} 程度であると、報告している。

4. FELを光源とした近接場赤外顕微鏡

赤外自由電子レーザーを所有する施設の多くでは、光利用実験設備の一つとして赤外近接場顕微鏡の開発を進めている。StanfordのPicosecond FELセンター^{13,14)}、Vanderbilt大学の自由電子レーザー研究センター²²⁾、LUREのCLIO^{3,11)}、東京理科大学のFEL-SUT等があげられる。たとえば、Stanfordでは、カルコゲン化合物ファイバ製の近接場プローブを用いて、液中の細胞の観察に成功している¹³⁾。生きた繊維芽細胞に対して、3つの異なる波長の赤外光を利用して近接場観察を行い、脂質のC=O結合に相当する波長($5.76\ \mu\text{m}$)を用いたときの近接場像が、アミドI($6.06\ \mu\text{m}$)、アミドII($6.45\ \mu\text{m}$)によるものよりも高いコントラストを与えることから、細胞には脂質が多く含まれることを波長の回折限界を超えた分解能で示した。この結果は、高分解能を与える近接場観察のメリットだけではなく、ファイバプローブを通して赤外光を試料にまで伝搬することから水の吸収を極力抑えられるという副次的なメリットも生じたことを示している。また、周囲の水によりプローブは冷却されることで、通常よりも強いパワーの赤外光を入射することができ、SN比も向上している。

われわれのグループも東京理科大学のFEL-SUTを利用した赤外近接場顕微鏡の開発を進めている²³⁾。Fig. 8に開発した装置を、Table 1にFEL-SUTの赤外パルス光の特性を示す²⁴⁾。近接場プローブにはチップ先端に微小開口を持つカンチレバープローブを用いた(Fig. 4)。FEL-SUTからの赤外パルスレーザー光を赤外顕微鏡に導き、カセグレン対物鏡(開口数0.58, 倍率15倍)により微小開口上に集光する。微小開口により試料を近接場照明し、試料を透過した光をカセグレン対物鏡により集光し、赤外検出器(MCT)により検出する。赤外検出器からの信号はマクロ

Table 1 Specifications of FEL-SUT.

tunable spectral region:	5~16 μm
spectral bandwidth:	0.5 %
duration of micro-pulse:	2 ps
repetition rate of micro-pulses:	2856 MHz
micro-pulse energy:	8~25 mJ
peak power of micro-pulse:	2~5 MW
duration of macro-pulse:	~1 msec
macro-pulse energy:	~150 mJ
repetition rate of macro-pulses:	~10 pps
average power:	~1 W

Fig. 8 Near-field IR microscope using a FEL.

パルスに同期させてサンプル・ホールド回路を通しコンピュータに取り込む。カンチレバーは光てこ方式によるサーボ制御により高さ方向の位置制御を行い、コンタクトモードにより操作している。FEL-SUTからの波長11 μm の赤外パルス光に対して、カンチレバープローブの微小開口(開口直径:2 μm)を透過した光強度の測定を行った結果、この装置の光学的スループットは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ であった。また、赤外パルス光強度を変えながら近接場観察を試みたところ、赤外顕微鏡導入時のパワーとして0.22 mJ以下であれば、開口部が破壊されないことを確認した。この値は微小開口部(カセグレン対物鏡の結像面)では2.8 mJ/mm²に相当する。つぎに、この微小開口カンチレバーを用いて測定したPMMA薄膜(厚さ1 mm)の近接場赤外吸収スペクトルをFig. 9に示す²⁵⁾。FELの中心波長を6 cm^{-1} 毎に掃引し、各波数において試料透過光強度を測定した。その結果、1736 cm^{-1} においてC=O伸縮振動による赤外吸収を確認した。さらに、BaF₂基板上に作製した微細周期構造(周期4 μm)を試料に用いて近接場観察を試み、その結果、波長11 μm の赤外光を用いても、この周期構造が観察できることを確認し、試作した装置が超解像性を有することを示した²³⁾。

5. おわりに

中赤外領域で数ミクロン～サブミクロンの空間分解能を実現する赤外近接場顕微鏡の原理とその構成、赤外自由電子レーザー等の赤外光源を用いた実施例について紹介してきた。とくに、赤外領域で近接場顕微鏡を実現する鍵は赤外光源にあり、波長掃引可能でかつ輝度の高い光源が必要で、3.1で示したような特殊な用途を除き、赤外自由電子レーザーや超短パルスレーザーをシード光とした光パラメトリックなDFGパルス光が適している。輝度は赤外自由電子レーザーの方が高いが、波長6, 7 μm より短波長の領域ではDFGの輝度でも近接場観察を行うことはできる。しかし、赤外吸収分光で重要な指紋領域(8～12 μm)で近接場顕微分光を実現するにはDFGの輝度では不十分で(発振自体も困難)、この領域において赤外自由電子レーザーが必要とされている。さらに、遠赤外域では、自由電子レーザー以外の波長可変なレーザーは存在しないので、この領域で近接場観察を行うには必須の赤外光源である。

Fig. 9 Near-field absorption spectrum of PMMA film.

われわれが利用しているFEL-SUTは、波長掃引がアンジュレーターのギャップ変更だけですむことから、波長掃引の時間が10数秒程度で可能で、近接場赤外吸収スペクトル測定を短時間で行うことができる。一方、数千のマイクロパルスから構成されるマクロパルスを10 Hzで繰り返し発振することから、マクロパルスに同期した2次元のイメージングは時間を要することがある。赤外自由電子レーザーを用いた近接場顕微鏡は通常の赤外顕微分光と同様、回折限界以下の微小領域のスペクトル分析、とくに、指紋領域に有用な方法であると言えよう。また、プローブにより、試料近接にまで赤外光を伝搬できることから、水等による吸収を大幅に緩和することができ、通常の赤外顕微観察と比べて、試料の液中観察にもその威力を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) S. Kawata ed.: *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons* (Springer, Heidelberg, 2001).
- 2) S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie eds.: *Nano-Optics* (Springer, Heidelberg, 2002).
- 3) F. Glotin, J.M. Ortéga, R. Prazeres, and C. Rippon: Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **144** (1998) 8.
- 4) T.I. Smith and H.A. Schwettman: Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **144** (1998) 18.
- 5) S. Kawata and Y. Inouye: *Handbook of Vibrational Spectroscopy Volume 2*, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, ed., 1460-1471 (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2002).
- 6) 河田 聡: 光学 **21** (1992) 766.
- 7) E. Wolf and M. Nieto-Vesperinas: J. Opt. Soc. Am. A **2** (1985) 886.
- 8) 井上 康志: 分光研究 **48** (1999) 119.
- 9) T. Nakano and S. Kawata: Scanning **16** (1994) 368.
- 10) 中野 隆志, 河田 聡: 分光研究 **41** (1992) 377.
- 11) A. Piednoir, F. Creuzet, C. Licoppe, and J.M. Ortéga: J. Microsc. **57** (1995) 282.
- 12) C.A. Michaels, S.J. Stranick, L.J. Richter, and R.R. Cavanagh: J. Appl. Phys. **88** (2000) 4832.
- 13) M.K. Hong, A.G. Jeung, N.V. Dokholyan, T.I. Smith, H.A. Schwettman, P. Huie, and S. Erramilli: Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **144** (1998) 246.
- 14) D.T. Schaafsma, R. Mossadegh, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, J.M. Gilligan, N.H. Tolk, M. Luce, R. Generosi, P. Perfetti, A. Cricenti, and G. Margaritondo: Ultramicroscopy **77** (1999) 77.
- 15) T. Nakano and S. Kawata: Optik **94** (1993) 159.
- 16) Y. Inouye, K. Goto, T. Masaki, and S. Kawata: *Proc. of the 6th International Conference on Near Field Optics* (Enschede, 2000) (NFO-6) (2000) P. 84.
- 17) Y. Inouye and S. Kawata: Opt. Lett. **19** (1994) 159.
- 18) A. Lahrech, P. Bachelot, P. Gleyzes, and A.C. Boccard: Opt. Lett. **21** (1996) 1315.
- 19) B. Knoll and F. Keilmann: Nature **399** (1999) 134.
- 20) S. Kawata, H. Takaoka, and Y. Inouye: *European Optical Society Topical Meetings Digest Series* (Proc. of NFO-3) **8** (1995) 159.
- 21) 河田 聡, 高岡 秀行, 古川 祐光: 分光研究 **45** (1996) 93.
- 22) A. Cricenti, R. Generosi, C. Barchesi, M. Luce, M. Rinaldi, C. Coluzza, P. Perfetti, G. Margaritondo, D. T. Schaafsma, I. D. Aggarwal, J. M. Gilligan, and N. H. Tolk: Phys. Stat. Solidi. A **170** (1998) 241.
- 23) T. Masaki, A. Ono, K. Goto, Y. Inouye, and S. Kawata: *Proc. of the 3rd Asia Pacific Workshop on Near Field Optics* **42** (Melbourne, 2001).
- 24) 黒田 晴雄: 日本放射光学会誌 **14** (2001) 173.
- 25) 河田 聡, 井上 康志: 応用物理 **71** (2002) 653.