

平成 21年 5月 18日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710080

研究課題名（和文）

波数分解能を高めた近接場ラマン分光

研究課題名（英文）

Near-field Raman Spectroscopy with wavelength resolution

研究代表者

齊藤 結花（SAITO YUIKA）

大阪大学・大学院工学研究科・特任講師

研究者番号：90373307

## 研究成果の概要：

近接場顕微鏡は光を用いて非破壊的に観測を行ないながら、光の波長よりも小さいナノメートルスケールの空間分解能で物質の形状を捉えることができる。この顕微鏡が光を用いているという利点を活かして、試料から多くの化学的情報を引き出すために、空間分解能のみならず波数分解能を高めた近接場ラマン顕微鏡を作製した。この顕微鏡を用いて種々の半導体材料のナノスケール評価を行なった。また近接場顕微鏡探針の入射光共鳴波長をコントロールする方法を同時に開発した。

## 交付額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,700,000 | 0       | 2,700,000 |
| 2008年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,400,000 | 210,000 | 3,610,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノマイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学、ラマン分光、近接場顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

光を使って物質を観察することは形状像を観測するのみでなく、様々な化学的性質をも知ることができる。ラマン分光は分子振動を検出する計測手法で、基礎科学及び産業分野で広く用いられている。顕微ラマン分光は光の回折限界に迫るミクロン領域の空間分解能で物質の空間分布を得ることができる。さらなる空間分解能改善のために、プローブ顕微鏡と顕微ラマン分光を組み合わせた「近接場

ラマン分光技術」が近年開発され、顕微ラマン分光が達成できなかったナノメートル領域の空間分解能を実現することができるようになった。これまで空間分解能の改善に注目が集まっていた近接場ラマン分光だが、物質の性質を引き出すための技術開発がおろそかになっていた。本研究では、近接場ラマン分光の持つ高い空間分解能に加え、配向、偏光、分子間相互作用などの多様な化学的情報を引き出すことを目的とした。

## 2. 研究の目的

本研究は、近接場光学とラマン分光の様々なテクニックを組み合わせることにより、空間分解能のみでなく「波数分解能」を高めた近接場ラマン顕微鏡の作製を目的とする。

## 3. 研究の方法

近接場ラマン分光装置は、ラマン分光系と走査型プローブ顕微鏡の組み合わせから成る。近接場ラマン分光において空間分解能を高める基本原理は、光と金属ナノ構造の相互作用を利用することである。具体的には金属をコーティングした AFM 探針（金属チップ）に光電場を集中させて試料の表面を走査し、同チップにより試料の形状とラマン散乱光を同時にイメージングする。この方法により、ラマン顕微鏡としての空間分解能を、プローブ先端径程度（ $\sim 30$  nm）まで向上させることができる。また、金属ナノ構造の近傍数ナノメートルの領域には表面プラズモンによる光電場増強効果 (SERS; Surface enhanced Raman Scattering) が誘起され、同領域に存在する分子からのラマン散乱信号は  $10^3$ - $10^{10}$  倍に増強される。この効果により、ラマン散乱光強度は飛躍的に増大し、感度面でも大きく利得があることになる。化学的情報を得るという本研究の目的を満たすために、波長可変レーザーシステムを整備し、新たに顕微ラマン分光測定系の立ち上げを行なった。続いて同測定システムにピエゾステージとプローブ顕微鏡を追加し、近接場ラマン分光装置へ改良を行なった。特殊偏光板を導入し、顕微分光系に偏光測定を可能にした。標準試料としてカーボンナノチューブを用い、近接場増強ラマンスペクトルを得て、システムが正常に機能していることを確認した。

## 4. 研究成果

### (1) ひずみシリコンの近接場ラマンイメージング

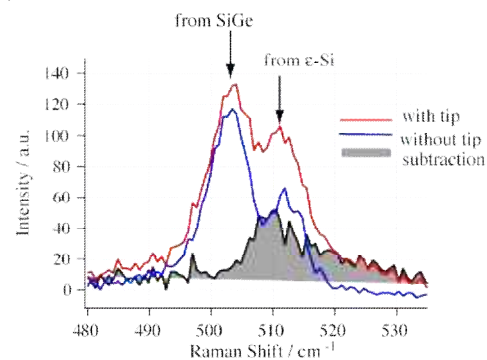
高分解能の分光器を用い、波数と空間分解能ともに高精度で半導体表面のナノスケールイメージングをすることに成功した。

試料はひずみシリコンと呼ばれる材料で Ge をドーピングして格子間隔を広げたシリコン結晶層の上に約 30 nm 程度の厚みでエピタキシャル成長でひずみシリコンの層を形成している。このような細工を施す理由は、格子間隔を変えることでキャリアの移動度を変えることができるためである。この試料は歪み量に応じてラマンシフトが正常なシリコンピークから低 (compressive stress) あるいは高振動数側 (tensile stress) にシフトして現れることが知られている。したがって、近接場ラマン分光を用いるこ

とで、ナノメートルスケールの空間分解能で歪みの評価をすることができる。実験配置は、反射型配置を用いた。

図 1 (a) に測定した近接場ラマンスペクトルの例を示す。505  $\text{cm}^{-1}$  は Si-Ge 層、515  $\text{cm}^{-1}$  が表層のひずみシリコン由来のバンドである。520  $\text{cm}^{-1}$  にあらわれているピークは実験に用いたシリコンプローブからのラマンシグナルである。プローブが試料から離れた状態 (青線) に比べて、プローブが試料に近接した状態では、歪みシリコンのラマンスペクトルが大きく増強されている (赤線)。この差分 (グレー領域) は、プローブの先端径で決まる直径 25 nm 領域の情報となっている。さらに、イメージングを行うことで、試料上の欠陥やひずみなどの不均一性を検出することができる。この装置を用いて、800 nm  $\times$  800 nm 四方にわたってラマンスペクトルを測定し、ピークの中心周波数をイメージングしたものを図 1 (b) に示す。

(a)



(b)

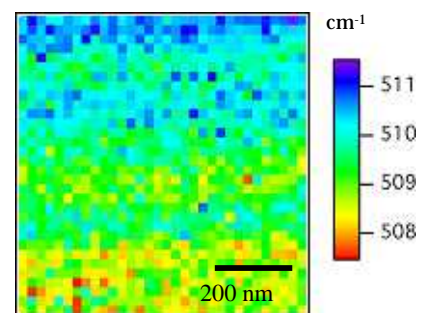


図 1 (a); ひずみシリコン表面の近接場ラマンスペクトル (b); (a) のスペクトルのひずみシリコンピーク波数を約 25 nm の空間分解能でイメージングした図。ひずみの局所分布に対応してラマンシフトの値が分布している。

明るく示された部分が相対的にラマンシフトの値のずれが大きく歪みが強いエリア、暗い色で示された部分が相対的にラマンシフトのずれが小さく歪みの小さいエリアである。ここではナノスケールで試料の不均一性が観測されており、もしこの歪みシリコン片をデバイスとして用いた場合には、電荷の移動速度は部分部分で違いがあるということになる。本測定手法は将来、高い空間分解能と幅広い応用範囲をもつツールとして超小型電子デバイス開発を陰でサポートする分析器機の主流となるとと思われる。

(2) 表面プラズモン共鳴波長のコントロール  
近接場ラマン分光では、特定の波長域の光が金属自由電子の集団運動である表面プラズモンと結合して増幅を生じた増強場を、ナノ光源として用いている。従って様々な波長の光を用いて物質から化学的な情報を引き出すためには、表面プラズモン振動の共鳴周波数を光の波長に一致するようにコントロールする必要がある。表面プラズモン共鳴を変えるためには金属が接触する界面物質の屈折率を変える必要がある。特に狭い波長範囲で屈折率をコントロールするには、材料を変えるよりも厚みや形状を変化させることが有効である。表面プラズモン共鳴は界面現象であるため、層状構造の界面においてその性質を変化させる。本研究では、近接場プローブとして用いている市販のシリコン探針を水蒸気酸化法により表面に酸化膜を成長させ、さらにその上部に銀をコーティングした層状の特殊プローブを作製した。図2はシリコンプローブに酸化膜を成長させ、反応条件によってその厚みを数ナノメートル(a)、数十ナノメートル(b)、数ミクロン(c)まで変化させた例である。この方法の興味深い点は、酸化膜がかなりの厚みをもつ場合でもプローブ形状が先鋭な形状を保持しているところである。このような特殊プローブは、酸化膜の厚みによってそれぞれ異なる表面プラズモン共鳴波長を持つ。従って用いる入射レーザー光の波長に最適化したプローブをデザインすることが可能であり、多色の波長励起実験を行なう際に重要な役割を果たす。

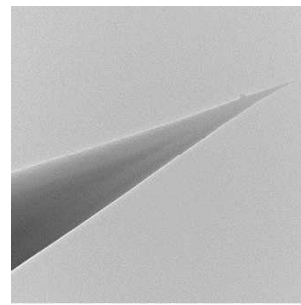
(3) 特殊波長板を用いたxyz3軸完全偏光測定  
本研究では波長領域の測定に加えて、分子の対称性に関する情報を十分に引き出すために、新たな偏光測定開発した。本手法では特殊な波長板を用いて、xyz3軸完全偏光測定を、顕微鏡下で試料を回転させずに行なうことが可能である。基礎実験として結晶性試料の3軸完全偏光測定を行ない、近接場ナノスケール

測定への基礎を確立した。

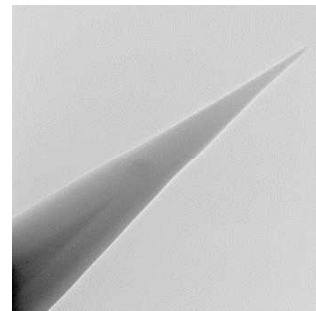
(4) グラフェン層の近接場ラマン分光によるナノスケール評価

次世代ナノデバイス材料として注目を集めているグラフェンを対象に近接場ラマン分光ナノ・イメージングの測定を行ない、エッジにおける化学的な性質の変化、レイヤー内の格子ひずみ、局所的なチャージ量などに関する詳細な情報を得た。さらに近接場プローブ材質であるシリコンからのラマン散乱を利用して、グラフェン薄膜の層数を簡便に決定する方法を開発した。図3に本研究で用いた近接場ラマン分光で見積もったグラフェンの層数の分布を示す。空間分解能は20 ナノメートルである。

(a)



(b)



(c)

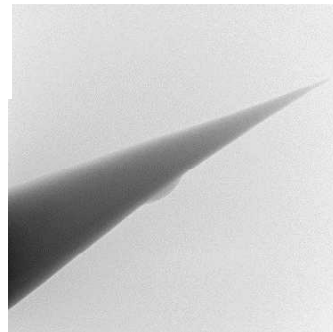


図2 表面に酸化膜を成長させたシリコンプローブの透過型電子顕微鏡画像、酸化膜を厚みを変化させることでプラズモン共鳴波長を変えることができる。

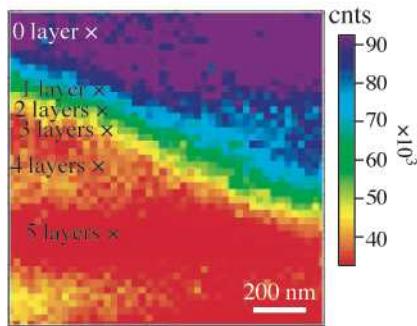


図3 近接場プローブからのラマン信号強度から見積もったグラフェンの層数分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

Saito Y, Verma P, Masui K, Inouye Y, Kawata S, Nano-scale Analysis of Graphene Layers by Tip-enhanced Near-field Raman Spectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy, in press 査読有

Yano T, Verma P, Saito Y, Ichimura T, Kawata S, Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at the resolution of a few nanometres, Nature Photonics, in press 査読有

Saito Y, Verma P, Imaging and Spectroscopy Through Plasmonic Nano-Probe, European Physical Journal- Applied Physics, 46, 20101-15 (2009) 査読有

Taguchi A, Hayazawa N, Saito Y, Ishitobi H, Tarun A, Kawata S, Controlling the surface plasmon resonance wavelength in metal-coated probe using refractive index modification, Optics Express, 17, p6509-6518 (2009), 査読有

Saito Y, Kobayashi M, Hiraga D, Kawano S, Fujita K, NI Smith, Inouye Y, Kawata S, Z-polarization sensitive detection in micro Raman spectroscopy by radially polarized incident light, Journal of Raman Spectroscopy, 39, p1643-1648 (2008)

Saito Y, Motohashi M, Hayazawa N, Kawata S, Stress Imaging of Semiconductor Surface by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, Journal of Microscopy, 229, 217-222 (2008), 査読有

39, p1643-1648 (2008), 査読有

Ono A, Masui K, Saito Y, Sakata T, Taguchi A, Motohashi M, Ichimura T,

Ishitobi T, Tarun A, Hayazawa N, Verma P, Inouye Y, Kawata S, Active Control of the Oxidization of a Silicon Cantilever for the Characterization of Silicon-based Semiconductors, Chemistry Letters, 37, 122-123 (2008), 査読有

齊藤結花, 特殊波長板を用いた偏光顕微鏡ラマン測定, 分光研究, vol 57, p195-197 (2008) 査読無

河田聡, 齊藤結花, 井上康志  
局在プラズモンを用いた近接場ラマンイメージング・可視光を使ってナノを見る  
日本物理学会誌 vol63, p678-686 (2008) 査読無

〔学会発表〕(計 4 件)

Saito Y, Yanagi K, Kataura K, Hayazawa N, Kawata S, Tip-enhanced near-field Raman spectroscopy applied to nano-composite materials  
SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, August 28, 2007.

Saito Y, Kobayashi M, Hiraga D, Fujita K, Kawata S, z-polarization Sensitive Detection for Flexible Raman Polarizability Measurements  
Focus on Microscopy 2008, Awaji Island, Japan, April 15, 2008.

Saito Y, Kobayashi M, Hiraga D, Fujita K, Kawata S, Z-polarization sensitive detection in micro-Raman spectroscopy, 20<sup>th</sup> International Conferences on Raman Spectroscopy, August 20, 2008, London, UK

Saito Y, Yasugi S, Masui K, Kawata S, Near-Field Raman Analysis of Graphene Layers, 2008 Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan, November 20, 2008, Sendai, Japan

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 近接場プローブ、近接場ラマン分光システムのカンチレバー、近接場ラマン分光システムの制御方法

発明者: 河田聡、齊藤結花、井上靖志、田口敦清

権利者: 大阪大学

番号: 特願 2008-052511

出願年月日: 2008年3月3日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

SPIE NewsRoom March 2008 に研究が紹介された

Saito Y, Yanagi K

Using a nano light source to  
investigate small-scale composite  
materials

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

齊藤結花 (SAITO YUIKA)

大阪大学・工学研究科・特任講師

研究者番号：90373307

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者