

平成21年 6月 5日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760078  
 研究課題名 (和文) ナノ領域ひずみ測定用多機能近接場ラマン分光装置の開発によるバイオ圧電材の機能評価  
 研究課題名 (英文) Development of Multi-functional Near Field Raman Microscope for Measurement of Strain in Nano-scale Area and Application to Bio-Piezoelectric material  
 研究代表者：  
 來海 博央 (KIMACHI HIROHISA)  
 名城大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：30324453

研究成果の概要：本研究では、多機能近接場ラマン分光ひずみ評価装置の開発を行った。特に、微小開口プローブと金属チッププローブで近接場の発生条件を検討し、近接場光の発生、表面形状、表面電位と成分分析の同時測定が可能な SNOM ヘッドとシステムを確立した。現状、スペクトル強度が弱いためひずみ評価は困難であるが、シリコンでのチップ増強等、レーザー波長を変える事で十分な強度が得られる可能性があり、今後更なる発展が期待できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	0	2,900,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	150,000	3,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：ナノ空間分解能、ひずみ測定、近接場ラマン散乱光、トポロジー、その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 背景

近年、高速・低消費電力の次世代トランジスタの開発におけるひずみ制御や、バイオ圧電材料の高効率化・高出力化のためのナノ機構の評価等、生体材料から次世代半導体デバイス、遮熱コーティングなどナノレベルで構造制御された材料開発が行われている。これらの製造プロセスや実稼動環境下においては、各部位にひずみや応力が発生・集中・残留し、材料の特性や寿命、性能や機能に大きく影響を及ぼす。従って、これらの構造スケールであるナノ空間分解能でひずみを定量的に評価し、材料開発へフィードバックする

ことは、新規材料の創生や製造プロセスの開発、材料の信頼性の確保に極めて重要となっている。従って、従来の数10～数100ミクロンの空間分解能ではなく、原子分解能に近い数10ナノ領域以下の高空間分解能でひずみ(応力)を定量的に評価できる技術の確立が急務である。

## (2) 国内外の関連する研究動向と位置づけ

局所的なひずみ(応力)の測定技術に関する検討は国内外で数多くあり、1) X線、放射光、中性子回折法、2) 近接場光学法、3) EBSD付き電子顕微鏡、4) 透過型電子顕微鏡等が挙げられる。1) はひずみや応力測定に多用されているが、測定領域が大型放射光施設や

最新細束X線技術で数 $10\mu\text{m}$  オーダーであり、ナノ領域は未踏の領域である。2) は数十ナノ領域の相応力や応力不変量の測定で、ひずみ・応力成分の同定は未知である。3)、4) は電子線を利用した手法で、空間分解能は高いが、試料表面の状態に非常に敏感で、3) はひずみ分解能が低く、4) は試料の薄片化が必要であり、部材への適用には限界がある。

以上の様に、どの手法も決定的な手法にはなり得ず、ナノレベルの空間分解能でひずみ(応力)成分を同定できる技術、さらには同レベルで表面トポロジーや電荷等、材料の局所的变化や破壊過程を同時に観察できる技術は皆無である。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノレベルの空間分解能でひずみ(応力)成分を同定できる多機能近接場ラマン分光装置の開発を行い、近接場光の発生最適条件を模索するとともに、表面トポロジーや電荷検出を同時に行う多機能化を行った。これらの技術を用いて、圧電セラミックスへの応用の可能性を探った。具体的には以下の3つである。

(1) 原子間力顕微鏡と顕微ラマン分光法の複合化による近接場ラマン分光装置の開発と数 $10\text{nm}$ 空間分解能のひずみ(応力)測定の可能性

①原子間力顕微鏡と顕微ラマン分光法の複合化による近接場ラマン分光装置の開発

ラマンスペクトルからひずみ成分を同定する顕微ラマン分光法に、光の集光技術である近接場光技術を融合した新しいひずみ評価システムを構築する。

②近接場ラマン散乱光の最適条件の模索

ナノレベル微小細孔を有するプローブならびに金属チッププローブを数 $10\text{nm}$ オーダーで材料表面にアプローチし、発生する近接場光を用いて、微小細孔径やアプローチ距離等の装置の最適化を図る。

③近接場ラマン散乱光によるナノ領域のひずみ(応力)の可能性

近接場ラマン散乱光のラマンスペクトルを検出し、ピークシフトから特定方向のひずみ測定の可能性を模索する。

(2) ひずみ・表面トポロジー・表面電荷の同時計測の多機能近接場ラマン分光装置の開発

構築したひずみ測定技術に、原子間力顕微鏡による表面形状、原子間力顕微鏡・近接場光による表面電荷の同時検出を目指す。特に、ナノ分解能で、内部ひずみ・表面形状・電荷のその場観察を実現する。

(3) 多機能近接場ラマン分光装置を用いた圧電材料への応用

圧電材料の機能発現(イオンの挙動:分極反転)を関連する表面電荷、表面変位の同時検出を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 原子間力顕微鏡と顕微ラマン分光装置の複合化による多機能近接場ラマン分光ひずみ測定装置の開発

①近接場光顕微鏡(SNOM)ヘッドとシステムの開発

本研究では所有の原子間力顕微鏡と顕微ラマン分光装置を複合し、多機能近接場ラマン分光ひずみ測定装置の開発を行った。近接場光の分解能は、使用するプローブの先端径および開口径に依存するが、近接場光の発生にはプローブを試料表面に数 $10\text{nm}$ ~ $100\text{nm}$ 程度にアプローチする必要がある。そこで本研究では、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)のアプローチ技術を利用して、プローブを数 $10\text{nm}$ ~ $100\text{nm}$ へアプローチし、近接場光を発生させるとともに、顕微ラマン分光法で開発したひずみ/応力測定技術を加えることでAFMの機能である表面形状マッピング測定が行える多機能近接場ラマン分光ひずみ装置の開発を行った。特に、多機能化を実現できる近接場光顕微鏡(SNOM)ヘッドとそのシステムの開発を行った。本研究では、数 $10\text{nm}$ 分解能を目標として装置開発を行う。

②表面トポロジー評価による性能検証

SNOMヘッドの性能評価には、AFMの形状測定で行った。比較には、汎用の走査型プローブ顕微鏡(島津製作所製:SPM-9500J3)を使用した。測定用の標準試料には精密格子板を用いた。試料形状を図1に示す。材質はソーダガラスでAuコーティングが施されており、パターン形状は溝本数 $1000\pm 0.5$ 本/mm、溝深さ $H'=100\text{nm}\pm 20\text{nm}$ 、デューティ比 $d'/a=0.5\pm 0.2$ となっている。開発した評価用SNOMヘッドは、光がこの光路を決めるミラーの位置変更ができるように加工が施されているが、従来のAFMの光路とほぼ同じになるようにして表面形状マッピング測定を行った。プローブ先端へのレーザー照射の確認のための光軸調整は、実体顕微鏡を用いて行った。レーザーはプローブ上方より入射し、測定条件はコンタクトモードで、オペレーティングポイントが $0.5\text{V}$ 、走査速度 $0.5\text{Hz}$ 、測定範囲は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ とした。

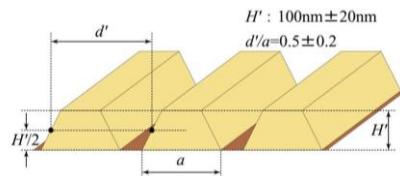


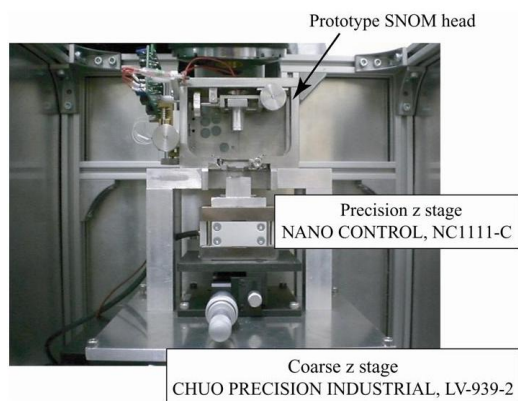
図1 性能評価用試料

(2) 近接場ラマン散乱光の発生特性の評価

①評価装置

開発したSNOMヘッドを用いて近接場ラ

マン散乱光の評価を行った。評価には後述の図7のシステムを用いた。(a)が全体図、(b)が装置構成図となっている。この装置は必須機能である近接場ラマンスペクトル測定を重視し、顕微ラマン分光装置に原子間力顕微鏡、粗動zステージ、微動zステージ、レーザー変位計、ファンクションシンセサイザー、遮光フレームで構成されており、アプローチ機構の部分は別途自作した。その装置を図2に示す。試料へのアプローチは粗動zステージと微動zステージを用いて行い、アプローチの制御には、AFMでの制御機構である光てこの原理による汎用のシステムを使用し、試料間距離の制御を行った。粗動zステージは移動範囲10mmで最小分解能500nmである。微動zステージは、ファンクションシンセサイザーを用いて電圧制御により移動量(最小分解能1nm)を与えた。さらにz軸の移動距離を図2(b)に示すレーザー変位計(最小分解能20nm)にプローブと試料間距離を測定した。測定時は、遮光フレームにより外部光によるノイズを遮断する様に配慮されている。



(a) アプローチ機構



(b) 変位測定

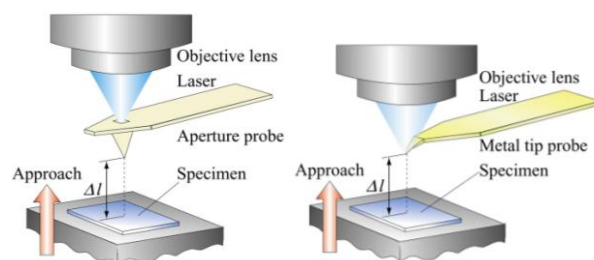
図2 近接場光評価用装置の外観

②近接場プローブの形状の影響

微小開口プローブおよび金属チッププローブにおける近接場ラマンスペクトル測定を行った。その試験概要を図3に示す。(a)が微小開口プローブ、(b)が金属チッププローブ

である。微小開口プローブは開口径100nm、金属チッププローブは先端の曲率半径が20nmである。試験は、試料をプローブへ段階的に近づけていき、各位置でのラマンスペクトル測定をした。試料には、近接場ラマンスペクトル測定が報告されている単結晶シリコン(Si)を用いた。

実験条件は、微小開口プローブでは、対物レンズ×40のレンズ(NA:0.55)、レーザー強度10mW、測定時間15sとし、測定範囲 $\Delta l = 500\text{nm}$ の領域を、測定間隔25nmで測定した。また金属チッププローブも、対物レンズ×40のレンズ(NA:0.55)、レーザー強度10mW、測定時間15sとし、測定範囲 $\Delta l = 20\mu\text{m}$ を250nm間隔で測定した。



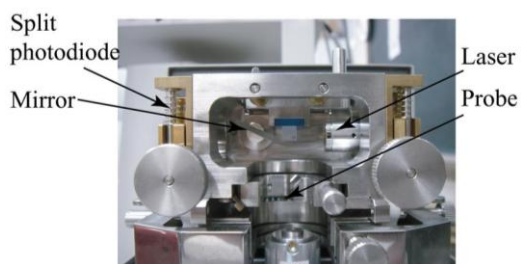
(a) 微小開口プローブ (b) 金属チッププローブ  
図3 近接場光の発生

4. 研究成果

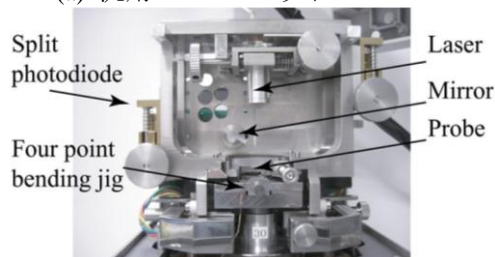
(1) 多機能近接場ラマン分光ひずみ測定装置の開発

①近接場光顕微鏡(SNOM)ヘッダの開発と表面トポロジーによる性能評価

汎用AFMの表面形状の測定精度としてはナノスケールでの精度が保証されているが、AFMヘッダを、近接場光を発生させるための装置として顕微ラマン分光装置を組み込む



(a) 汎用のAFMヘッダ

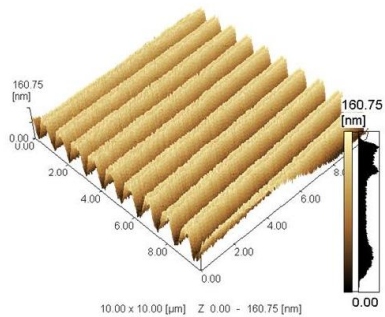


(b) 評価用SNOMヘッダ

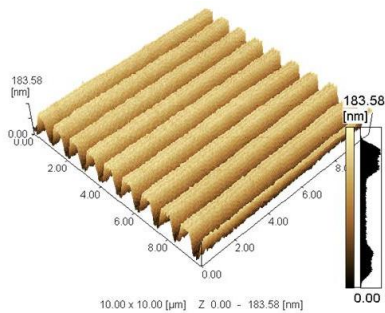
図4 開発した評価用SNOMヘッダ

と、AFM ヘッド部と対物レンズで干渉が生じるため、近接場光を発生させるレーザー光を入射することが困難であった。そこで二つのポイントを考慮し、独自の評価用 SNOM ヘッドを製作した。一つ目がその場観察を行うためのひずみや荷重負荷用治具を配置するスペースの確保、二つ目がミラーの位置を変更し、近接場光の発生と表面形状の同時測定を実現することである。これらを考慮して開発した評価用 SNOM ヘッドを図 4 に示す。(a) が従来型 AFM ヘッド、(b) が開発した評価用 SNOM ヘッドである。評価用 SNOM ヘッドは四点曲げ治具を挿入するスペースが確保され、ひずみ・応力負荷に対応する構造となっている。またミラーの位置を変更することが可能となっており、対物レンズとの干渉を回避できるようにした。さらにミラーの位置の変更に伴いディテクターの位置を調節できるように配慮している。

評価用 SNOM ヘッドのアプローチ精度を検証するため、同じ試料の表面形状マッピングを行い、汎用の AFM の測定結果と比較した。精密格子板における測定結果を図 5 に示す。(a) が汎用の AFM、(b) が評価用 SNOM ヘッドでの表面形状マッピングの測定結果である。評価用 SNOM ヘッドにおいては、ディテクターが従来と同じレーザー強度を検出し、さらに試料をアプローチする際の偏差電圧も同様の傾向を示したことから、最適なレーザー光路が明らかになった。標準試料の表面形状を比較すると、汎用の AFM の測定結



(a) 汎用 AFM ヘッド



(b) 評価用 SNOM ヘッド

図 5 開発した評価用 SNOM ヘッドの表面形状測定性能の比較

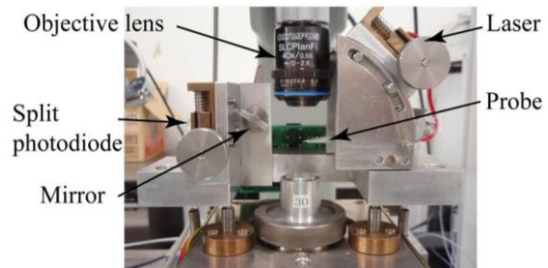
果と同様のパターン形状を得られた。最大高さにおいて若干の誤差を含むが、平均的には同じであることから精度よく測定できていることが確認できる。これより評価用 SNOM ヘッドが従来の AFM と同等の性能を有すると共に、このヘッドを用いることで、ナノ領域へ高精度で試料へアプローチができることが確認された。

②多機能近接場ラマン分光ひずみ測定装置とそのシステム

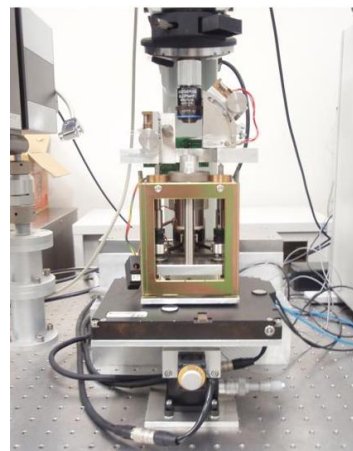
これらを考慮して改良を施した多機能型 SNOM ヘッドを図 6 に、構築したシステムを図 7 に示す。図 6 (a) が製作した多機能型 SNOM ヘッドの鳥瞰図で、(b) が SNOM ヘッドの構成図、(c) がアプローチ機構の概略図である。(a)、(b) で示す様に、アプローチ機構に必要なレーザー・ミラー群と対物レンズが干渉しないように配置し、ワーキングディスタ



(a) 多機能型 SNOM ヘッド鳥瞰図



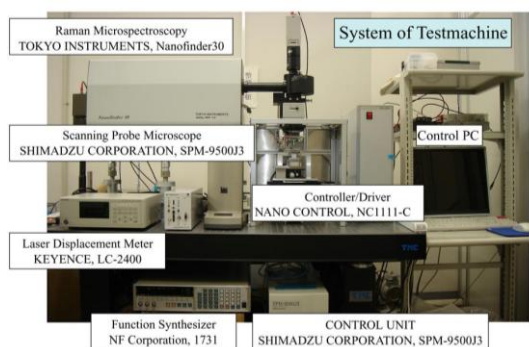
(b) SNOM ヘッド構成図



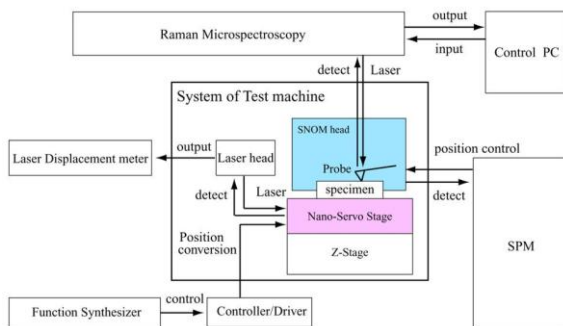
(c) SNOM ヘッドとアプローチ機構

図 6 開発した多機能型 SNOM ヘッド

ンスが変わる対物レンズに対応する様にレーザーの入射角度を任意の角度に変更できるようにした。それに伴い、フォトダイオードについても位置調整できるように配慮している。(c)のアプローチ機構では、汎用のAFMの機構を採用し、ナノ分解能で移動するステージの上に配置している。図7のシステムは、(a)が全体図、(b)がシステム構成図である。システムは、シングルモノクロメーターのラマン分光装置と制御PC、アプローチ用のSPM装置とSNOMヘッドで構成される。分光装置には、回転可能なλ/2板、偏光板が複数搭載されており、結晶方位等に合わせて、任意の方向の散乱光を選択的に抽出することが可能である。用いたレーザーは固体レーザーで波長は488nmである。



(a) 全体図



(b) システム構成図

図7 開発した近接場ラマン分光顕微鏡とシステム構成図

(2) 近接場ラマン散乱光の発生特性の評価  
微小開口プローブで得られた近接場ラマンスペクトルを図8に示す。これは各測定点における測定結果を段階的に示している。また比較のため、単結晶シリコン (Si) のラマンスペクトルを図9に示す。プローブが試料表面に近づくにつれ、 $520\text{cm}^{-1}$ の位置にピークが現れ、近接場ラマンスペクトルを確認することができるが、散乱強度は非常に弱い。開口型プローブでは、近接場光の高強度のラマンスペクトルの取得が困難とされているた

め、微小開口プローブの場合、測定時間を長くするだけでは困難であり、レーザーの高出力化と波長の変更によるチップ増強、時間領域差分法 (FDTD : Finite Difference Time Domain)法による開口形状の最適化や光学系の改善など、実験と解析の両面からスループットを高くする改良が必要であると考えられる。

一方、図10に金属チッププローブにおけるチップ増強率を示す。金属チッププローブでチップ増強が無い場合には、ラマンスペクトルと近接場ラマンスペクトルが混在する形となる。そこで、ラマンスペクトル強度の増強率について検討した。ラマンスペクトル強度の増強率は、金属プローブがあるスペクトルを金属チッププローブがない場合で除したものであり、次式で定義した。

$$nI = I_{\text{metal tip in}} / I_{\text{metal tip out}}$$

ここで、 $I_{\text{metal tip in}}$  は金属プローブがある場合のラマンスペクトル強度、 $I_{\text{metal tip out}}$  は、金属プローブがない場合のラマンスペクトル強度である。

ラマンスペクトルの強い増強は見られないものの、1倍以上のラマン散乱強度となっており増強されるものの僅かである。これらの原因は、レーザーの波長がチップ増強に最適な波長でないことと金属プローブ先端に

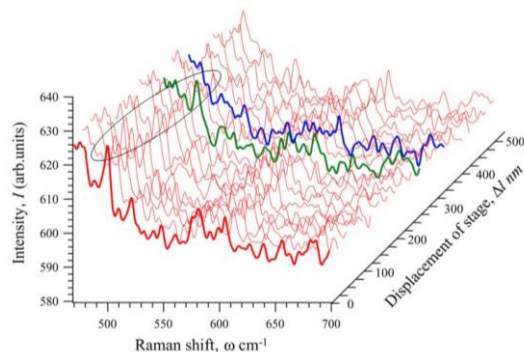


図8 シリコンの近接場ラマンスペクトル (25nm ずつアプローチ)

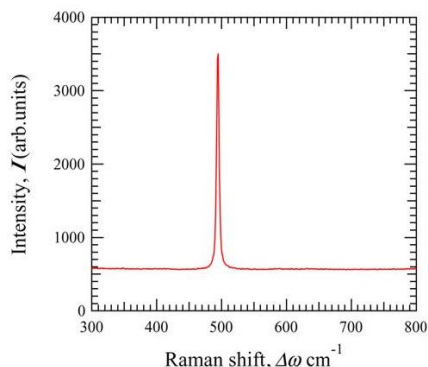


図9 単結晶シリコンのラマンスペクトル

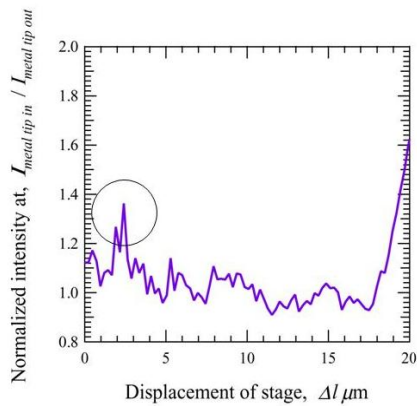


図 10 単結晶シリコンの近接場ラマンスペクトル (金属チッププローブ)

最適な位置でレーザーが集光されていないことが原因として考えられる。今後レーザーの波長ならびに集光位置をナノ分解能で調整可能とすることで、問題を解決できると考えられる。

### (3) AFM プローブによる圧電セラミックスの表面電位評価

図 11 に、AFM による圧電セラミックスの表面電位の評価例を示す。(a)が結晶粒ごとの表面形状、(b)にそれに対応する表面電位を示す。これらの評価においては、表面凹凸と同時に表面電位を測定しており、圧電セラミックスのような機能性材料において、ナノからマイクロ領域における機能 (ドメインスイッチング) を評価するうえで非常に有用であるこ

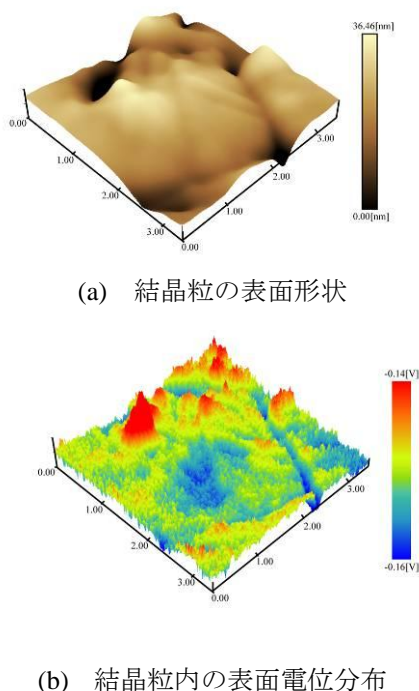


図 11 圧電セラミックスの表面電位評価

とがわかる。また、この機能は AFM の機能であるため、本研究で開発システムに組み込むことが可能である。

### (4) まとめ

本研究では、多機能近接場ラマン分光ひずみ評価装置の開発を行った。近接場の発生、表面形状と成分分析の同時測定が可能な装置を確立した。現状ではひずみ評価が困難であるが、シリコンの場合は 532nm のレーザーを用いることでチップ増強が得られ、ひずみ評価に十分なスペクトル強度が得られるものと考えられ、今後更なる発展が期待される。また表面電位についても、AFM の機能として組み込むことにより、さらなる多機能化の実現が可能と考えられる。

### 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)

[学会発表] (計 1 件)

山本真司・來海博央・白木原香織・藤田雄一，  
顕微ラマン分光法を用いた多結晶アルミナの局所ひずみのマッピング測定，日本機械学会M&M2007 材料力学カンファレンス，2007 年 10 月 24 日～26 日，東京・東京大学

### 6. 研究組織

#### (1)研究代表者

來海 博央 (KIMACHI HIROHISA)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：30324453

#### (2)研究分担者

なし

#### (3)連携研究者

なし