

機関番号：32612

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760163

研究課題名（和文） 超高感度近接場蛍光熱顕微鏡を用いた熱物性その場測定法の開発

研究課題名（英文） Development of high-sensitivity near-field fluorescence thermal nanoscopy for in-situ measurement of thermophysical properties.

研究代表者

田口 良広 (TAGUCHI YOSHIHIRO)

慶應義塾大学・理工学部・専任講師

研究者番号：30433741

研究成果の概要（和文）：

ナノデバイスの機能発現には、その構造をナノレベルで解明することが必要不可欠であり、特に *in situ* でのリアルタイムモニタリングによるプロセス制御は、機能発現のメカニズム解明のみならず、結晶成長品質の向上・成長速度の最適化・歩留まりの向上等へと繋がると期待され、ナノレベルのその場計測技術が求められている。本研究ではナノ分子構造・熱物性をその場で測定可能な超高感度近接場蛍光熱顕微鏡を開発し、その妥当性を検証することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Real-time and in situ monitoring of local temperature and thermal properties of nano material is extremely important for the system design of nano devices. In this study, high-sensitivity near-field fluorescence thermal nanoscopy was proposed, and its validity was successfully verified.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：ナノ熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：近接場蛍光、走査プローブ顕微鏡、マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、自己組織化ナノ構造の選択的結晶成長技術によるナノ機能性材料の開発が飛躍的に進んでいる。ナノデバイスの機能発現には、その構造をナノレベルで解明することが必要不可欠であり、特に *in situ* あるいは *as depo* でのリアルタイムモニタリングによるプロセス制御は、機能発現のメカニズム解明のみならず、結晶成長品質の向上・成長速度の最適化・歩留まりの向上等へと繋がると期待され、ナノレベルのその場計測技術が求められている。しかしながら、ナノ

レベルで機能性材料の構造・物性を *in situ* で計測可能な測定技術は国内外を見ても例が無く、現状では、成膜後のバルク的な分析に留まっている。

本研究『超高感度近接場蛍光熱顕微鏡を用いたナノ分子構造・熱物性その場測定法の開発』は、ナノ領域において「そこにどのような構造の分子が、どの程度結晶欠陥やボイドを有し、どのくらい均一・均質に基板に修飾されているか」を光学的に直接モニタリングする革新的その場計測手法を確立することを目的としている。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブをはじめとしたナノスケールの構造を有する新材料は、バルク材料とは異なる特徴的な熱伝導を示すことが示唆されており、微小領域における温度分布解析による熱設計が望まれる。しかし、従来の温度計測技術では光の回折限界のため、サブミクロン以下の空間分解能の達成は困難である。そこで本研究は、ナノスケールの空間分解能で局所的な温度計測を可能とする、近接場励起蛍光発光を用いた超高感度温度計測技術 (Fluorescence Near-field Optics Thermal Nanoscopy: Fluor-NOTN) の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 測定原理

図1にFluor-NOTNの測定原理を示す。先端に微小開口を有する近接場ファイバプローブに励起光を照射すると、開口近傍に近接場光が生成される。近接場光は開口径程度の直径を有する非伝播光であり、その大きさは励起光の波長に依存しないため、光の回折限界による空間分解能の制限を受けずに試料を観察可能である。近接場光によって試料表面に修飾した蛍光分子が励起され、蛍光発光する。励起終了後、蛍光強度は指数関数的に減衰するが、このときの減衰時定数 τ は蛍光寿命と呼ばれ、負の温度依存性を有する。Fluor-NOTNにおいては、励起光を周波数 f で正弦変調し、励起光に対する蛍光の位相差 ϕ を測定する。このとき減衰時定数 τ は(1)式より求められるため、逆問題解析により蛍光寿命 τ を測定することで、ナノスケールでの温度計測を可能としている。

$$\tau = \frac{\tan \phi}{2\pi f} \quad (1)$$

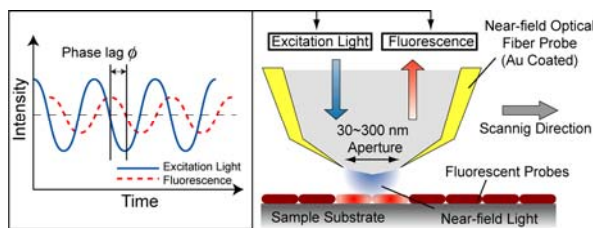


図1 測定原理

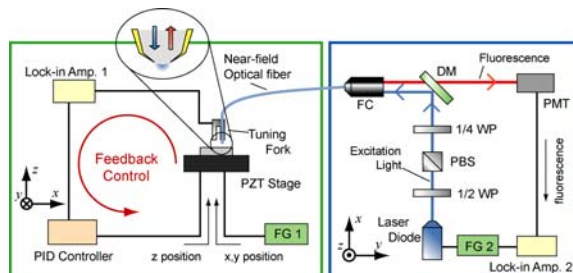


図2 測定装置

(2) 測定装置

温度計測に用いる測定装置の概略図を図2に示す。励起光源には波長473 nmの半導体レーザーを用いる。励起光はファイバカップラーを介して近接場ファイバ内へと導かれ、先端において近接場光を生成する。ファイバプローブ先端と測定試料間の距離は、水晶振動子、ピエゾステージ等によって構成される位置制御システムを用いることで数~数十nmに保持することができる。発生した蛍光は開口から近接場ファイバへと戻り、ダイクロイックミラーで蛍光のみがディテクタへと導かれる。蛍光の検出にはロックイン検知を使用している。

4. 研究成果

(1) 量子ドット Qdot705 の蛍光寿命温度依存性

本測定法では試料表面に修飾する蛍光分子に量子ドットを使用する。量子ドットは高い量子効率、長い蛍光寿命(数十 ns~数百 ns)などの優れた発光特性を有している。量子ドットの一つである Qdot705 の蛍光寿命温度依存性を測定するため、ペルチェ素子により試料温度を変化させ、マイクロスケール領域における発光特性評価を行った。試料温度と蛍光寿命の関係を図3に示す。Qdot705 の蛍光寿命は温度に対して負の依存性を有しており、温度プローブへの適用性が示された。また、測定結果を線形近似することによって、室温付近における Qdot705 の蛍光寿命の温度勾配は -0.27ns/K と求められた。

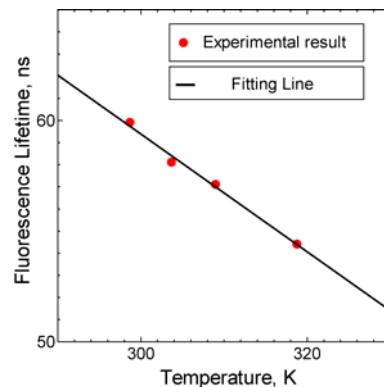


図3 蛍光寿命-温度依存性

(2) ファイバー水晶振動子ユニット作製システムの構築

プローブ-試料間距離制御は shear-force 制御により行っており、音叉型水晶振動子に近接場ファイバプローブを接着したファイバー水晶振動子ユニット(Fiber-Tuning fork Unit: FTU)を使用する。高いQ値を有するFTUほど高精度な制御を行うことができ、プローブ-試料間距離に由来するノイズを低減させることが可能となる。そこで、今回新たに高

精度 FTU 作製システムを構築した. 図 4 に高精度 FTU 作製システムの模式図を示す. 本システムでは, ディスペンサーによりファイバ接着のための UV 硬化樹脂を極微量のみ滴下することができる. また, 吐出用ノズルに可動機構を設け, 水晶振動子上の正確な位置に滴下することも可能となった. このような精度の高い UV 樹脂の塗布およびファイバの接着により, FTU 作製の再現性, ならびに Q 値を向上させた. 本システムを用いて, ファイバの接着条件の検討を行った結果, 従来の Q 値 1000~2000 程度に対して, 最大 4000 という高い Q 値を有する FTU を作製することに成功している.

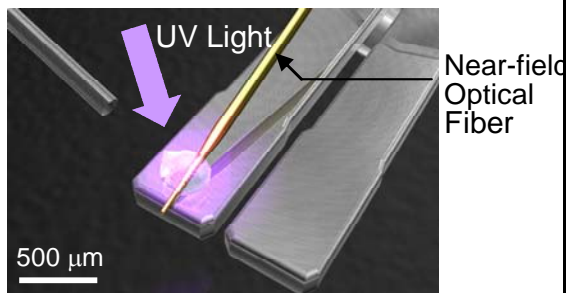


図 4 FTU 作製システム

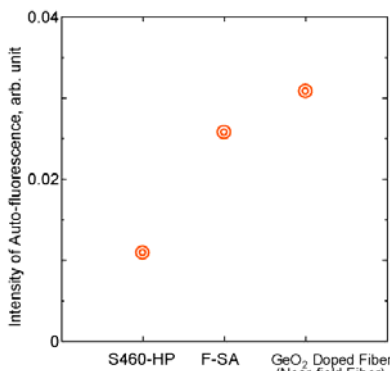


図 5 ファイバ母材の自家蛍光強度

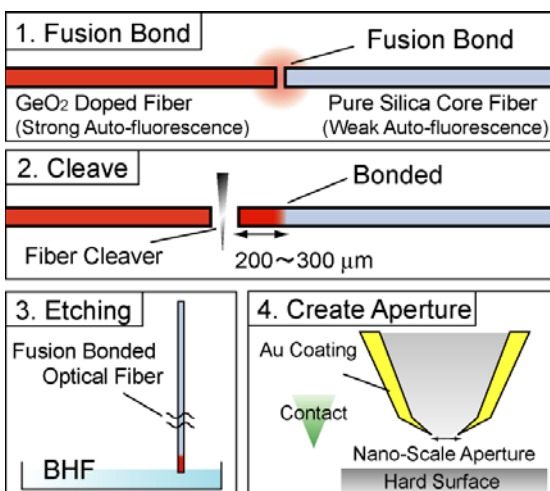


図 6 融着型近接場ファイバプローブ

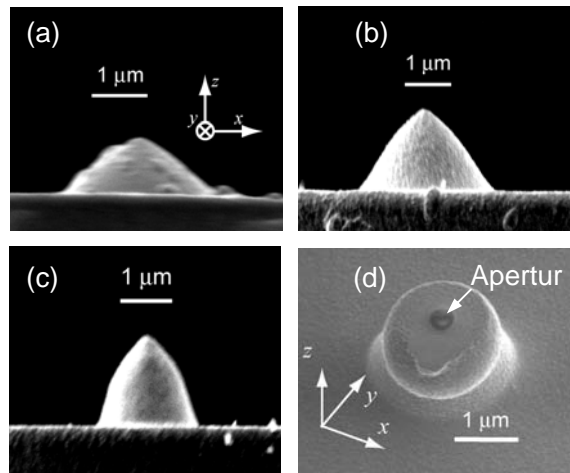


図 7 融着型近接場ファイバ SEM 像 (a) 先端長さ 100 μm (b) 200 μm (c) 300 μm (d) 先端長さ 300 μm における微小開口

(3) 融着型近接場ファイバプローブの開発

①ファイバの選定 従来の近接場ファイバプローブは, 先端形状の先鋭化のためコアに添加された GeO₂ が, 波長 473 nm の励起光によって自家蛍光することが知られている. これは自家蛍光と呼ばれ, 蛍光測定を行う上で大きなノイズの原因となる. この問題を解決するためには, 自家蛍光強度が小さく, かつ Qdot705 と大きく異なる自家蛍光寿命を有するファイバを使用する必要がある. そこで, 自家蛍光の蛍光スペクトルおよび蛍光寿命測定を行い, 上記の条件を満たすピュアシリカコアファイバ S460-HP を選定した. 図 5 に観測波長におけるファイバの自家蛍光強度を示す. S460-HP の自家蛍光寿命は 0.867 ns であり, Qdot705 の蛍光寿命と大きく異なる. また GeO₂ ドープファイバと比較して Qdot705 の発光中心波長における自家蛍光強度が約 1/3 であるほか, カップリング効率約 3 倍であり, 自家蛍光の影響を十分に抑えられる可能性が示された.

② 融着型近接場ファイバプローブの作製 融着型近接場ファイバプローブ作製の概念図を図 6 に示す. まず, 選定したファイバと GeO₂ ドープファイバをアーク放電により融着し, 先端形状の形成に必要な GeO₂ ドープファイバを 100 μm~2 mm 程度残してクリーブする. 続いて HF エッチングによる先鋭化, 金スパッタ Au コーティングを行った後に押し付け法により開口を形成する.

ファイバ融着の際, 2 種類のファイバの内部物質が熔融により相互に拡散する. このため, 融着長さが短くなるにつれて HF エッチングにおけるコアとクラッドの溶解速度の選択性が減少し, 形成される先端形状が変化する. 形成された先端形状の SEM イメージを図 7 (a)~(c) に示す. このとき, 先端に残す GeO₂ ド

ープファイバが長いと、ファイバ融着面における入射光の損失が大きくなり、融着長さ 2 mmにおける損失は約 84 %であった。そこで、先端に残す近接場ファイバの長さを 200~300 μm とすることで、先端形状の先鋭化を可能としつつ融着面における入射光強度の損失を 44 %まで低減した。ノイズや損失を考慮した融着型近接場ファイバプローブの感度解析の推算より、蛍光寿命測定感度は約 10~15 倍に改善されることが示された。開口を形成した融着型近接場ファイバプローブ先端の SEMイメージを図 7 (d)に示す。融着長さ 300 μm の融着型近接場ファイバプローブにおいて、開口径 360 nm程度の微小開口の形成に成功した。

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 6 件)

- (1) Itani, K., Ebisui, A., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., “Development of a Micro Optical Diffusion Sensor Using Laser-Induced Dielectrophoretic Manipulation”, *Heat Transfer-Asian Research*, Vol. 39, No. 5, pp.344-354, (2010). (査読有)
- (2) 阿部広, 長町隆介, 田口良広, 長坂雄次, “光学式粘性センサーを用いたリアルタイムモニタリング実現性の検討”, 日本機械学会論文集(C編), Vol. 76, No. 768, pp.43-45, (2010). (査読有)
- (3) 保坂俊輔, 笠掛利彰, 田口良広, 長坂雄次, “偏光した近接場光を用いたナノスケール温度測定手法の開発”, 日本機械学会論文集(C編), Vol. 76, No. 768, pp.46-48, (2010). (査読有)
- (4) Taguchi, Y., Oka, T., Saiki, T., and Nagasaka, Y., “Development of Near-field Fluorescence Life-time Thermometry”, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp.77-87, (2009). (査読有)
- (5) Taguchi, Y., Nagamachi, R., and Nagasaka, Y., “Micro Optical Viscosity Sensor for in situ Measurement Based on a Laser-Induced Capillary Wave”, *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol. 4, No. 1, pp.98-108, (2009). (査読有)
- (6) 猪谷恒一, 蛭子井明, 田口良広, 長坂雄次, “レーザー誘起誘電泳動を用いた小型拡散センサーの開発”, 熱物性, Vol. 23, No. 4, pp.197-202, (2009). (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Ando, T., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y.,

“Simultaneous Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity for Superconducting Thin Films (YBCO) by Photothermal Radiometry”, *9th Asian Thermophysical Properties Conference*, (Beijing, China), (20 October 2010).

- (2) Hosaka, S., Kasakake, T., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., “Development of Nanometer Scale Temperature Measurement Method by Polarized Near-field Light”, *9th Asian Thermophysical Properties Conference*, (Beijing, China), (20 October 2010).
- (3) Oka, T., Itani, K., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., “Development of Novel Micro Optical Diffusion Sensor using Micro Fresnel Mirror”, *The 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, (Groningen, The Netherlands), (5 October 2010).
- (4) Yamamoto, Y., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., “Study on Nanoscale Patterning Method of Self-Assembled Monolayer using Near-Field Photothermal Desorption”, *The 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, (Groningen, The Netherlands), (5 October 2010).
- (5) Yamamoto, Y., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., “Development of Nanoscale Patterning Method of Self-Assembled Monolayer using Photothermal Desorption in Near-field”, *2010 International Conference on Solid State Devices and Materials*, (Tokyo, Japan), (23 September 2010).
- (6) Itani, K., Oka, T., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., “Development of a Micro Optical Diffusion Sensor using Laser-Induced Dielectrophoresis”, *International Symposium on Nano-Micro Multi-Functional Devices*, (Kawasaki, Japan), (18 March 2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口良広 (TAGUCHI YOSHIHIRO)
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：30433741

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし