

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月18日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13939

研究課題名(和文)カソードルミネッセンス顕微分光装置の高度化

研究課題名(英文)Development of advanced cathode-luminescence microscope

研究代表者

井村 考平 (IMURA, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80342632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：低真空対応走査型電子顕微鏡とカソードルミネッセンス測定法の融合により、ガラス基板上的のさまざまなナノ構造体の分光評価が可能となる。しかし実際には、試料からの微弱な発光に基板からの強い発光が重畳するために、試料計測は著しく困難であった。本研究では、発光計測に位相シフトスペクトル変調分光法を導入して試料発光のスペクトル分離を実現する高感度カソードルミネッセンス分光顕微鏡を開発した。また、開発した手法をさまざまなナノ物質の光物性研究に適用し、その有効性と汎用性を明らかにした。さらに、有機薄膜の空間選択的発光体生成法の確立を達成した。これらの手法は、今後、ナノ物質の新しい分析法となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Optical characterizations with a high spatial resolution are fundamental importance to unravel photo-physical processes in nanomaterials. Optical microscope is of great use for this purpose. However, spatial resolution is limited by diffraction of light. In this study, we developed an advanced cathode-luminescence spectro-microscope, which achieves a nanometer spatial resolution, by combining a phase-step luminescence spectroscopy with a low vacuum compatible scanning electron microscope. We applied the developed method to various nanomaterials and clarified its effectiveness and versatility. Moreover, We developed a novel fabrication protocol for organo-luminescent nanoarchitectures. The methods developed in this study are promising for detailed characterization of the nanomaterials.

研究分野：物理化学

キーワード：電子顕微鏡 カソードルミネッセンス ナノ物質 変調分光法

1. 研究開始当初の背景

光学顕微鏡よりも格段に高い空間分解能での試料観察が可能である走査型電子顕微鏡は、さまざまな試料の微細形状評価に利用されている。一般に、電子顕微鏡を用いた観察では、集光した電子線を試料に照射し、試料から放出される二次電子や反射電子を電子増倍管で検出して試料像を得る。このため、高真空を要する通常の走査型電子顕微鏡では、試料が導電性である必要がある。これは、非伝導性の試料の場合には、試料表面に電子が蓄積し、これが電子線の妨げとなり試料観測を困難にするためである。近年、低真空下での動作が可能な走査電子顕微鏡が開発され、非伝導性試料において表面電荷蓄積を抑制しながらの形状観測が可能となっている。低真空走査電子顕微鏡では、より多くの試料を測定対象とすることができ、例えば、光学顕微鏡でしばしば観測対象となるガラス基板の上の試料計測が可能となっている。走査電子顕微鏡は、主に形状観測を目的として利用されてきているが、電子線誘起発光(カソードルミネッセンス)を利用することで、光学顕微鏡同様に試料の電子状態評価が可能となる。生体試料などこれまで光学顕微鏡で光物性評価されていた試料を電子顕微鏡下で観測・研究が可能となれば、生物分子機能についてより詳細な機構が明らかとなる。しかし、本研究を開始した当時は、ガラス基板を用いた場合、電子線により励起された基板発光が試料からの微弱な発光と重畳し、ナノ物質の光物性評価が著しく困難であった。また、発光の集光系に改善の余地があった。

2. 研究の目的

市販のカソードルミネッセンス顕微鏡では、ほとんどの場合、高真空下で試料観測を行い、電荷蓄積を抑制するために、試料は導電性である必要がある。また、発光の集光系は試料上方部に設置された放物面鏡が主流であり、装置内部の空間的制限から集光効率は必ずしも高くない場合があった。これらの制約は、低真空対応走査型電子顕微鏡を利用し、試料直下に集光用の高開口数対物レンズを導入することで大幅に軽減できる。しかし、試料下に対物レンズを設置する透過配置の計測では基板からの発光が試料発光と重畳するため、試料の高感度、高分解計測が困難である。そこで本研究では、発光計測に位相シフトスペクトル変調分光法を導入して基板と試料からの発光スペクトル分離を実現し、集光光学系と検出系を改良して高感度カソードルミネッセンス分光顕微鏡を開発することを目的とした。また、開発した手法をさまざまなナノ物質の光物性研究に適用し、その有効性と汎用性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

カソードルミネッセンス分光顕微鏡の適

用範囲を拡張するためには、試料基板からの発光スペクトルの分離が不可欠である。本研究では、位相シフトスペクトル分光法により、これを実現することを目指した。装置の開発において重要な要素は、試料表面-対物レンズ間の距離制御の高度化と発光スペクトル測定の高感度化である。前者は閉回路距離制御系の導入により、また後者は集光光学系の改良とマルチチャンネルスペクトル分光測定装置の導入により実現することとした。図1に開発した装置の模式図を示す。この装置では、走査型電子顕微鏡の試料設置部の下部にピエゾ駆動ステージを組み込んだ集光システムとした。これにより位相シフト測定と高感度測定を同時に実現する設計とした。

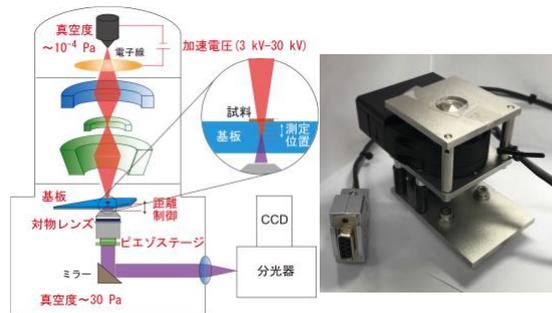


図1. 低真空対応走査型電子顕微鏡の模式図(左)と製作した集光部分の写真(右). 試料基板下に対物レンズを設置し発光を集光する. 位相シフト測定のため、対物レンズと試料間距離(発光の測定位置)を制御し変調測定を行う。

位相シフト測定法では、対物レンズと試料表面との距離(位相)を変調しスペクトル測定を行う。変調の最大振幅を N 分割すると i 番目の距離は、位相 $2\pi i / N + \phi$ に対応する。ここで、 i は1から N の整数、 ϕ は初期位相である。例えば、図2に示すように、 $N = 4$ では、4つの異なる位相(試料-対物レンズ間距離)で測定 (I_1, I_2, I_3, I_4) し、記録したスペクトルデータから、解析により試料スペクトルと基板スペクトルを別々に決定する。実際の測定では、 $N = 4$ では誤差が大きくなることが理論的に予想されているため、 $N = 5$ で測定を実施することとした。

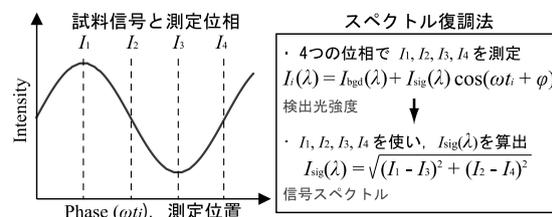


図2. 試料信号 I_i と測定位相 (ωt_i) の関係。位相は、試料と対物レンズ間の距離から決定する。異なる4位相でスペクトルを測定し解析により信号および背景スペクトルを復調する。

本研究では、初年度に顕微分光システムの開発を行い、第二年度にナノ物質系への適用を行う計画とした。また、これにより、開発

した手法の有効性と汎用性を評価する計画とした。

4. 研究成果

顕微発光計測において高感度化を実現するためには、集光効率を向上させること、高感度検出器の利用が不可欠である。本研究では、単一分子レベルの発光計測が可能なマルチチャンネル検出器を用いるとともに高い集光効率を実現する対物レンズを導入した。まず、ドライタイプの対物レンズを導入し、集光効率約12%を実現する設計とした。次に、さらに高感度化を実現するために、油浸対物レンズの導入を検討した。一般に、高真空装置内に揮発性の高い物質を導入すると真空度が低下するため、液体を真空槽に導入することはできないが、本研究装置では低真空下で動作が可能であったためこれが可能であった。油浸対物レンズの導入により、ドライタイプに比べて約20%の効率向上を達成した。また、これにより従来とくらべて短時間でのスペクトル測定を可能とした。

電子線の試料への侵入長は、電子線の加速電圧に依存するため、試料の電子励起条件の検討を行った。特に、高加速電圧印加では、試料に加えて試料基板への電子線侵入が起これ、これが測定バックグラウンドとなる。電子線侵入長の加速電圧依存性の実験から、試料が分厚い ($> 1 \mu\text{m}$) ときには高加速電圧 ($> 15 \text{ kV}$) で、逆に薄いときには低加速電圧での観測が有利であることが明らかとなった。

以上の結果を踏まえ、適切な加速電圧条件下でガラス基板上的酸化亜鉛粒子のカソードルミネッセンス計測を行った。図3に位相シフト変調法適用前後の酸化亜鉛ワイヤの発光スペクトルを示す。変調法適用前のスペクトルには、試料の欠陥発光とガラス基板の発光が重なっているため、スペクトル幅が広がって観測される。一方、変調法導入後のスペクトルは、欠陥発光のスペクトルバンド形が導入前のものと比べて、シャープになっていることがわかる。これは、ガラス基板からの発光が分離抑制されているためと解釈できる。この結果は、位相シフト法の導入により、試料と基板からの発光を分離できること、これにより高精密なスペクトル評価が実現可能であることを示す。

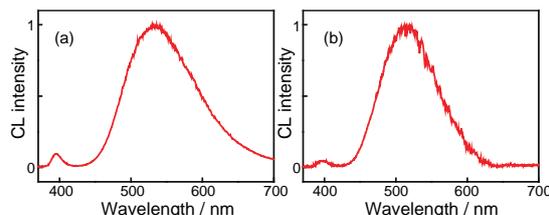


図3. ガラス基板上的酸化亜鉛ナノワイヤのカソードルミネッセンス (CL) スペクトル。位相シフト変調 (a) 前, (b) 後。(b) では、ガラスの発光成分が除去されているため、バンド幅が (a) に比べて狭くなる。

次に、この測定法のスペクトルマッピング測定への拡張を行った。試料として酸化亜鉛ナノワイヤを用いた。走査範囲すべての部分において、位相シフト計測を行いスペクトル解析から発光像を可視化した。可視化像のコントラストから、変調法の適用により試料内部の欠陥発光がより明瞭に可視化されることが明らかとなった。以上のとおり、位相シフトスペクトル法の導入により、カソードルミネッセンス分光観察の高精度化が可能であることを実証した。現状の課題としては、走査電子顕微鏡に設置されている XY 試料ステージの自動化があげられる。自動化には、ステップモータステージやピエゾステージが有効である。また、光検出器についても改善の余地がある。本研究では、研究室所有の検出器を利用した。この装置の感度は、市販の超高感度検出器と比べて少し劣る。走査ステージと高感度検出器の導入により、測定のさらなる高速化が期待される。

開発した顕微分光測定手法のさまざまなナノ物質系への適用性・拡張性を調べるため、半導体ナノ粒子に加えて金属ナノ構造体と有機薄膜を試料として研究を進めた。

金属は、一般に発光量子収率が低いことが知られている。開発した装置で金ナノ構造の発光像の計測が可能であることが明らかとなった。このことは、開発した装置の感度が高く微弱光計測に適用可能であることを示す。また、金属ナノ構造体では、電子線照射によりプラズモンが励起される。発光像の計測からプラズモンの空間特性が可視化できる。プラズモンの可視化は、近接場光学顕微鏡を用いて実現している。近接場測定で可視化されるのは、厳密にはプラズモンと光の結合モード、プラズモンポラリトンである。本装置で可視化されるプラズモンは、電子励起されたプラズモンである。光と電子で励起されるプラズモンの比較から、プラズモンの理解が深化すると期待される。現在、比較のための研究を進めている。

有機薄膜試料を用いた計測からは、通常の光励起では観測されない特異な発光が観測されることが明らかとなった。この発光は、電子線励起特有の発光と当初考えたが、その後、興味深いことにこの発光は近赤外パルス光の二光子吸収によって励起可能である

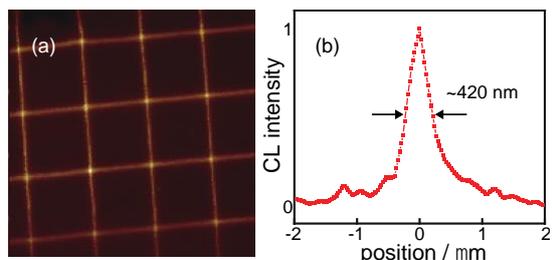


図4. ポリスチレン薄膜に加工製した格子発光パターンの二光子励起像 (励起波長 750 nm, 検出波長 400-600 nm). (b) 格子 (a) のラインプロファイル。二光子測定の装置応答関数を考慮した解析から、加工分解能は 300 nm 程度と見積もられる。

ことが明らかとなった。線形過程と非線形過程の発光の選択性は、電子線励起により生成した化学種、正確には電子状態の対称性が高いことを示唆する。以上の結果は、電子線照射により、特異な対称性を有する発光体を生成できることを示す。また、電子顕微鏡下で反応制御が可能であることから、高空間分解能での発光パターンニングが可能であることを示す。図5に高分子薄膜に作製した発光格子パターンを示す。観測された像の線幅の解析から、ナノメートルオーダーの空間分解能が実現することが明らかとなった。開発した手法は、空間選択的な化学反応制御、またナノ材料開発やナノ光物性研究に大きな波及効果を示すと期待される。

以上のとおり、本研究では所期の目標であるカソードルミネッセンスの高度化を実現するとともに、有機薄膜の空間選択的発光体生成法の確立という所期の目標以上の成果を達成した。本研究で開発した手法は、移動ステージと高感度検出器の導入により、さらに高速化、高精度化することが可能である。今後、ナノ物質の新しい分析法となることが大いに期待される。

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)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Y. Kamura and K. Imura, “Fabrication Method of Two-Photon Luminescent Organic Nanoarchitectures”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 243104 (2018) (4 pages). (査読あり)

② K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, “Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy”, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7399-7409 (2018). (査読あり)

③ H. Mizobata, S. Hasegawa, K. Imura, “Development of Aperture-Type Near-Field Reflection Spectroscopy and Its Application to Single Silver Nanoplates”, *J. Phys. Chem. C* **121**, 11733-11739 (2017). (査読あり)

[学会発表] (計 5 件)

① 香村惟夫, 井村考平
“電子線照射を用いたポリスチレン薄膜の光ナノパターンニング”
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-A402-6, 東京, 2018 年 3 月。

② 香村惟夫, 井村考平
“電子線・紫外線照射ポリスチレンマイクロ構造体の光学特性の究明”
第 11 回分子科学討論会 2017, 3B02, 宮城, 2017 年 9 月。

③ Yoshio Kamura and Kohei Imura
“Optical properties of electron beam irradiated polystyrene microspheres assembly”

The 11th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, No. 93, Taiwan, 2017 年 7 月。

④ 香村惟夫, 井村考平
“電子線照射ポリスチレン自己集合体の二光子励起特性の究明”
第 10 回分子科学討論会 2016, 3P088, 兵庫, 2016 年 9 月。

⑤ 香村惟夫, 井村考平
“カソードルミネッセンスと顕微分光計測によるポリスチレン自己集合体の光物性の研究”
ナノ学会 第 14 回大会, 1P-016, 福岡, 2016 年 6 月。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 発光体の製造方法, 発光体, 真偽判別体, メモリ媒体, 及びマスクパターン形成方法

発明者: 井村考平, 香村惟夫

権利者: 早稲田大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-215091

出願年月日: 2017 年 11 月 7 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ: 早稲田大学化学・生命化学科
光物理化学研究室,

<http://www.chem.waseda.ac.jp/imura/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井村考平 (IMURA, Kohei)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 80342632

(2) 研究協力者

香村惟夫 (KAMURA, Yoshio)

早稲田大学・先進理工学研究科・大学院生