

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540340

研究課題名(和文) nm空間分解能でのフォノン解析を可能にする広帯域赤外近接場分光装置の開発

研究課題名(英文) Development of Broadband Infrared Near-Field Spectroscopy System for Phonon Analysis with Nano-meter Order Spatial Resolution

研究代表者

池本 夕佳 (Ikemoto, Yuka)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：70344398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：顕微赤外分光の空間分解能は回折限界で数 μm に制限される。小型化が進む積層セラミックコンデンサの更なる性能向上のためには、ナノメートルオーダーの空間分解能で各層の状態を調べる必要がある。本研究では、赤外放射光を利用して、赤外近接場装置を開発した。装置は、AFM装置とFTIR分光系を組み合わせで構築した。装置改造の結果、空間分解能200 nmを達成し、スペクトルは開発初期と比較してS/N比約6倍、S/B比約8倍改善した。SiCのフォノンスペクトルの測定が可能となり、更に、SiC基盤上のAuアイランド(幅150 nm)部分をスペクトル測定で判別することができた。

研究成果の概要(英文)：Infrared synchrotron radiation (IR-SR) is a highly brilliant white light source. We are developing an infrared near-field spectroscopy system with an IR-SR light source. The near-field spectroscopy system previously reported comprised an atomic force microscope (AFM) and a commercial Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. In the present study, the configuration of the FTIR interferometer has been modified to an asymmetric one. In the asymmetric interferometer, one beam split by a beamsplitter is focused onto the tip of an AFM probe, and the other beam goes to a movable mirror. The scattered light from the probe and the light reflected by the movable mirror interfere with each other. The near-field signal is extracted by a modulation method with an AFM oscillation frequency. The signal-to-noise ratio has been improved 6-fold and the signal-to-background ratio is improved 8-fold compared with those observed in the previous system.

研究分野：光物性

キーワード：赤外近接場分光 赤外放射光

1. 研究開始当初の背景

赤外分光は、分子振動や格子振動を通じて、物質の組成や結合状態に関する知見を得ることができ、また、低エネルギーの電子励起を通じて物質の電子状態を知ることができる計測手法で、様々な分野の研究に利用されている。

種々の赤外分光法の一つである赤外顕微分光法は、ミラーで光学系を組んだ顕微鏡を使って赤外分光を行う手法で、微小領域、微小試料の測定が可能となる。空間分解能は対物鏡の倍率・開口数で決まるが、赤外光は波長が長く、回折によって制限される。一方、ナノメートルオーダーの微小試料・微小領域の赤外分光に対する需要は非常に高い。小型化が進む積層セラミックコンデンサにおいても、ナノメートルオーダーの空間分解能で各層の状態を調べることができれば、更なる素子の性能向上に繋がる。

2. 研究の目的

我々は、ナノメートルオーダーの空間分解能で広帯域の赤外スペクトル測定を行うことができるよう、高輝度赤外放射光を光源とした赤外近接場分光装置の開発を行っている。赤外近接場分光はレーザーを光源とした成果が多数報告されているが¹⁾、近年、グローバルランプ、放射光利用の例も報告されている²⁻⁵⁾。

本研究では、セラミックコンデンサーの状態解析を行うため、高輝度赤外放射光を光源とした赤外近接場分光装置の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 赤外放射光

赤外領域で通常利用される白色光源はグローバルランプなどの熱輻射光源である。赤外放射光はこの熱輻射光源と比べて輝度が高い点が最大の特徴で、このほか、遠赤外領域に向かって強度の低下が熱輻射光源よりも緩やかであるため、遠赤外領域の分

光測定にも有利である。更に、偏光特性、パルス特性などの特徴もある。図1は、赤外放射光と熱輻射光源の輝度を比較したグラフである。放射光は、SPring-8、BL431Rのパラメータを使用した。また、熱輻射光源はプランクの公式を用いて1400 Kのスペクトルを計算した。縦軸は輝度で、計算で得られた強度を立体角・光源の面積で規格化し、0.1% band width あたりのフォトン数として表示した。横軸は波数である。Fig. 1 から、放射光は、全赤外領域に渡って、熱輻射光源よりも2桁以上輝度が高いことが分かる。高輝度特性を利用すると、小さい領域に効率よく集光できるため、SPring-8、BL431Rでは、顕微分光を主として行っている⁶⁾。低波数領域への拡張は、市販の装置では困難な面も多く、放射光利用の価値が高い。

(2) 放射光を光源とした赤外近接場分光装置

我々が開発している近接場分光装置は、ナノメートルオーダーの空間分解能を達成するための走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)と、赤外スペクトル測定を行うFTIR装置をくみあわせて構築した。高輝度赤外放射光をプローブ先端に効率よく集光することに

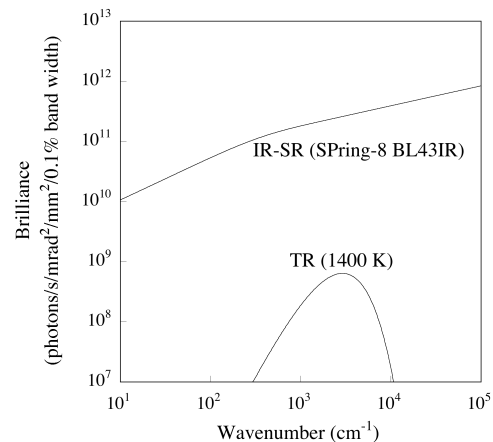


図1 赤外放射光 (IR-SR) と黒体輻射光源 (TR) の輝度の計算結果。

より、ナノメートルオーダーの空間分解能と広帯域の赤外スペクトル測定の両立を可能にする。開発初期の装置は、分光計は市販の FTIR 装置を利用しており、干渉計を通った後の光りをプローブに集光していた。本研究では、非対称配置に装置改造を施した。図 2(a)は開発当初の装置⁴⁾、(b)は非対称装置の模式図を示す⁷⁾。(a)では、BRUKER IFS120HR を FTIR 分光器として利用した。また、UNISOKU の AFM システムを SNOM 用に改造し、チューニングフォークに貼り付けたプローブを使用した。干渉計を出た後の赤外光をプローブ先端に集光し、散乱光を MCT 検出器で観測する。(b)では、干渉計の部分に改造を施した。この配置では、インターフェロメトリックゲインにより、近接場信号の増強が期待される⁷⁾。並行化した放射光をビームスプリッターに入射し、片方の光を AFM プローブ先端に集光、片方の光りは可動鏡に導く。ビームスプリッターは、ZnSe を用いた。プローブ先端からの散乱光と可動鏡からの反射光を干渉させ、MCT (HgCdTe) 検出器で検出する。可動鏡はピエゾステージによって 3~10 Hz の周期で前後に往復させ、その位置はピエゾコントローラーで読み取った。AFM システムは同じく、UNISOKU のシステムを使用した。図中の黒い楕円は、赤外光の集光を表しており、実際には、放物面鏡を利用した。

どちらのシステムでも、プローブは白金でコートされたタングステンプローブを使用した。プローブ先端の曲率半径は 70~100 nm であった。プローブ先端からの微弱な近接場信号と、プローブ本体や試料表面からの散乱光を区別するため、プローブの振動を利用した変調分光を行った。近接場光は、プローブ先端にのみ局在しており、プローブと試料の距離が離れると急激に減少する。一方、近接場光以外の散乱光は、距離に比例して減少する。この違いを利用

して、プローブの振動に対して非線形に変化する高次成分をロックインアンプで取り出してインターフェログラムを測定する^{8,9)}。プローブは $\Omega = 32$ kHz で振動しており、本研究では、ロックインアンプで $\Omega = 32$ kHz の成分と、2 倍の $2\Omega = 64$ kHz の成分をとりだして測定した。データは、オシロスコープで取得した。

4. 研究成果

Si 基板上的 Au 薄膜試料を利用して空間分解能を評価した結果を示す。図 3 は本研究の近接場装置で測定したトポグラフ像と、試料の模式図である⁷⁾。Au 薄膜はリソグラフで作成し、膜厚は 60 nm であった。図 4 は(a)の成分と(b)2の成分のインターフェロ

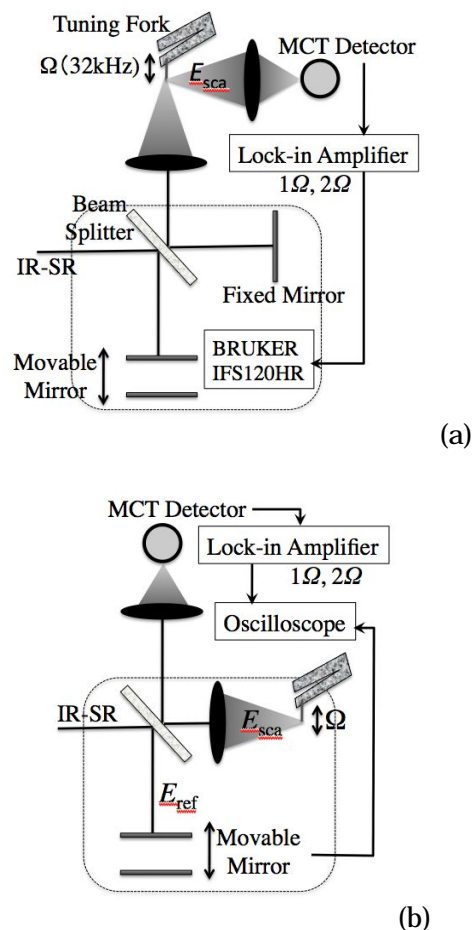


図 2 近接場分光装置の光学系模式図。(a)は市販の FTIR 装置を利用した配置で、(b)は非対称 FTIR 配置に改造した光学系。

グラムである。プローブは Au 薄膜上で測定した。波数分解能は 20 cm^{-1} で、積算時間は(a)が 100 秒、(b)は 200 秒であった。図 4 ではプローブを Au 薄膜から垂直方向に離しながら測定を行った。(a)は距離を離しても強度はほとんど変化しないのに対して、(b)では急激に減少し、100 nm ではほとんど観測されない。この結果は、 2ω 成分の信号がプローブ先端の曲率半径と同程度の領域に局在していることを示している。すなわち、 2ω 成分を利用すれば、近接場スペクトルが測定できることがわかる⁷⁾。

本研究は、セラミックデバイスの局所フォノン構造観察を目標としている。実デバイスの測定を行う準備段階として、我々は、SiC 基板上的 Au アイランド構造の近接場スペクトル測定を行った。図 5(a)は、試料のトポグラフィ像で、本研究で開発した装置で測定した。灰色の部分は SiC 基盤、白い部分が Au のアイランドである。試料は、SiC 基盤への真空蒸着で作成した。図 5 (b) は、トポグラフィ上の(1) (2)の位置で測定した近接場スペクトルである。(2)はプローブが Au の上にあるため、このスペクトル形状が測定時の光源スペクトルとみなされる。検出器の飽和による S/N 比の低下を避けるため、 $800\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ を透過する光学フィルターを使用した。大気中で測定しているため、 1300 cm^{-1} 以上のスペクトル強度は空気中の水分による吸収の影響で低下している。(1)は(2)と比較して 1000 cm^{-1} 以上の強度が低下しているが、 900 cm^{-1} 付近の強度は(2)と同程度である。SiC は 930 cm^{-1} に強いフォノン構造を持つ。 900 cm^{-1} 付近には SiC のフォノン構造があるため、SiC 上でも強度が低下しないと考えられる。Fig. 3(c)はプローブを 50 nm 刻みで動かしながら測定した近接場スペクトルの変化である。プローブは、トポグラフィ像において線上を動かした。図 5(c)の横軸はプローブ位置、

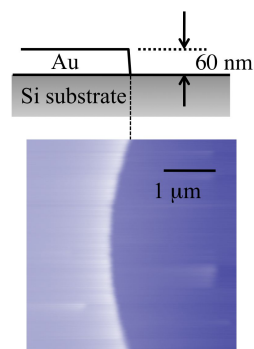


図 3 Si 基板上的金のトポグラフィ像。白い部分が金。

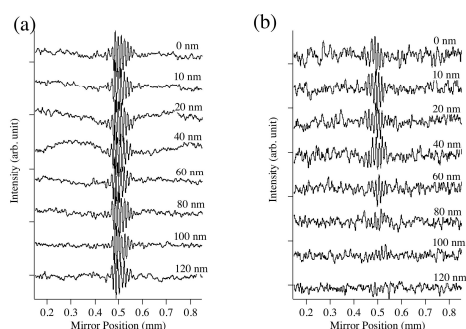


図 4 (a) ω 成分と(b) 2ω 成分のインターフェログラム。プローブを Au 薄膜から垂直方向に離しながら測定を行った。

縦軸は波数、スペクトル強度は色で表している。プローブが Au アイランド上にあるときだけ 1000 cm^{-1} 以上のスペクトル強度が強い。トポグラフィ像の高さから読み取った Au アイランドの幅はおよそ 150 nm である。一方、 1000 cm^{-1} 以上の強度は位置 $200\sim 650 \text{ nm}$ の領域で強く、幅は 450 nm である。空間分解能はおよそ 300 nm と見積もられる。 1000 cm^{-1} の波長は $10 \mu\text{m}$ で、空間分解能は波長の 30 分の 1 程度で十分小さい。約 200 nm の空間分解能で 200 nm の Au アイランドが SiC と区別できることがわかる。

今後、セラミックコンデンサの強誘電体層のスペクトル測定を行えるように、低波数領域への拡張を行う予定である。 $900\text{-}450\text{cm}^{-1}$ の領域には、代表的な強誘電体である BaTiO₃ のフォノン構造が観測される。この領域は、通常、赤外分光で利用さ

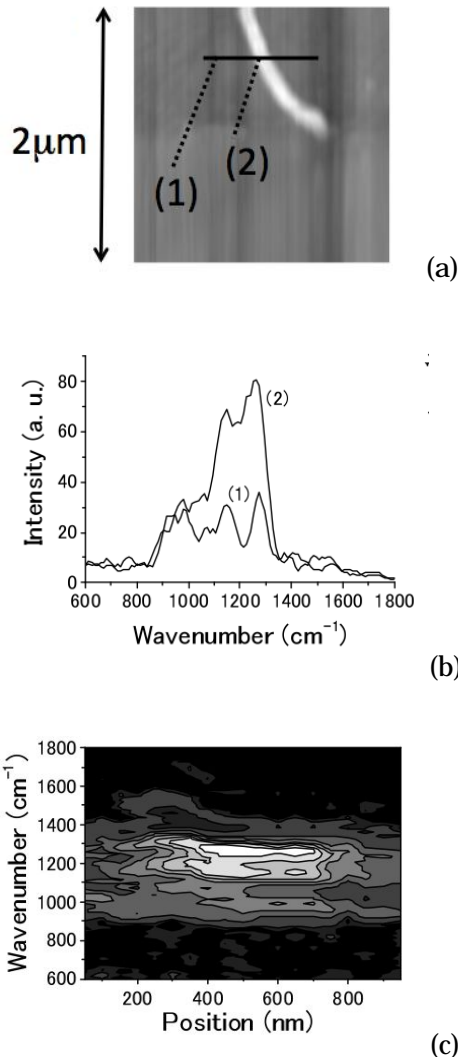


図5 (a): SiC 基盤上の Au 薄膜のとポグ
ラフ像。 (b): (1), (2)の場所における近接
場スペクトル。 (c):実線に沿って測定し
た近接場スペクトルの変化。

れる広帯域 MCT 検出器 (MgCdTe 検出器) の感
度が低下する。検出器冷却の為の液体窒素
を減圧し更に温度を下げて感度を増すなど
の対策を行い、波長領域の拡張を行う予定
である。

< 引用文献 >

1) F. Keilmann, and R. Hillenbrand, (2008).
*Nano-Optics and Near-Field Optical
Microscopy*, edited by Zayats, A., Richards, D.
(Artech House, 2008) p. 235.

2) M. Ishikawa, M. Katsura, S. Nakashima, K.
Aizawa, T. Inoue, H. Okamura, Y. Ikemoto,
Optic. Express **19**, 12469 (2011)

3) F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W.
Nuansing, F. Keilmann, F. Huth, M. Schnell, J.
Wittborn, N. Ocelic, and R. Hillenbrand, *Nat.
Mate.* **10**, 352 (2011).

4) Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H.
Okamura, Y. Haruyama, S. Matsui, T.
Moriwaki and T. Kinoshita, *Optic. Comm.* **285**,
2212 (2012).

5) P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E.
Ruhl and G. Ulm, *Optic. Express* **21**, 2913
(2013).

6) T. Moriwaki, and Y. Ikemoto, *Infrared Phys.
Tech.* **51**, 400 (2008).

7) Y. Ikemoto, H. Okamura, T. Moriwaki, H.
Suto and T. Kinoshita, to be pulised in J. Jap.
App. Phys. (2015).

8) Y. Inouye, and S. Kawata, *Optic. Lett.* **19**,
159- (1994).

9) R. Hillenbrand, and F. Keilmann, *Phys. Rev.
Lett.* **85**, 3029 (2000).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

・ Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima,
H. Okamura, Y. Haruyama, S. Matsui, T.
Moriwaki and T. Kinoshita, *Optic. Comm.*
285, 2212 (2012). 査読有り
doi:10.1016/j.optcom.2011.12.106

〔学会発表〕(計13件)

・ 池本夕佳、森脇太郎、木下豊彦、
SPring-8/BL43IR における赤外放射光
利用、第28回日本放射光学会年会放
射光科学合同シンポジウム、2015年1
月10-12日、立命館びわこ・くさつキ
ャンパス(滋賀県草津市)。

・ 池本夕佳、森脇太郎、木下豊彦、第63
回高分子討論会、高輝度赤外放射光を
利用した高分子材料の分光研究、2014
年9月24-26日、長崎大学(長崎県長
崎市)。

・ 池本夕佳、赤外放射光を光源とした波
長分解能を超える赤外近接場分光顕
微鏡の開発、SPring-8 シンポジウム

2014、2014年9月13-14日、東京大学一条ホール(東京都文京区)。

- Yuka Ikemoto, Hidekazu Okamura, Taro Moriwaki and Toyohiko Kinoshita, Infrared near-field spectroscopy by synchrotron radiation source at SPring-8 BL43IR, 7th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Source, 2013年11月10-14日、Lorne Victoria, Australia.
- 池本夕佳、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、赤外放射光を光源とした近接場分光装置、日本物理学会 2013年秋季大会、2013年9月25-28日、徳島大学(徳島県徳島市)。
- Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki and Toyohiko Kinoshita, The infrared beamline BL43IR at SPring-8: present status and recent studies, The 7th Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, 2013年9月21-24日、イーグレ姫路(兵庫県姫路市)。
- 池本夕佳、SPring-8における赤外放射光の特徴と利用、「高分子科学研究会」「高分子薄膜・表面研究会」「小角散乱研究会」合同研究会、2013年9月13日、金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市)。
- 池本夕佳、中野秀之、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、SPring-8における赤外放射光の利用、SPring-8 Symposium 2013、2013年9月7-8日、京都大学おうばくプラザ(京都府宇治市)。
- 池本夕佳、SPring-8における赤外放射光の特徴と利用、SPring-8 ユーザー共同体 SPRUC「不規則系物質先端科学研究会」「機能性材料ナノスケール原子相関研究会」「放射光赤外研究会」合同研究会、2013年9月6日、京都大学おうばくプラザ(京都府宇治市)。
- 池本夕佳、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、ナノメートルオーダーの空間分解能を持つ赤外近接場分光装置の開発、放射光学会、2013年1月12-14日、名古屋大学(愛知県名古屋市)。
- 池本夕佳、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、赤外放射光を光源とした近接場分光装置、日本赤外線学会、2012年11月1-2日、関西大学(大阪府吹田市)。
- 池本夕佳、岡村英一、森脇太郎、木下豊彦、赤外放射光を光源とした近接場分光装置、日本物理学会、2012年9月18-21日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)。
- 池本夕佳、赤外放射光の特徴と利用研究、日本赤外線学会研究会見学会、2012年8月24日、SPring-8(兵庫県佐用郡)。

(1) 研究代表者

池本 夕佳 (IKEMOTO, Yuka)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：70344398