

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420004

研究課題名(和文) 表面層深さ方向の迅速評価が可能な回転楕円鏡全反射ラマン散乱光学系の開発

研究課題名(英文) Development of the Raman scattering spectroscopy system using quadruple ellipsoidal mirrors

研究代表者

山口 誠 (Yamaguchi, Makoto)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90329863

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)：様々な機能性薄膜の製膜技術の発展により、極表面層の評価が課題として挙げられている。表面層を評価する手法の一つにラマン散乱分光法がある。ラマン散乱分光法は、非破壊、非接触で測定可能という利点を有し、分子構造や化学結合など物質の同定が可能であるが、励起光に対して透明な試料では、励起光が試料内部まで侵入してしまうことから、表面層のラマン散乱光のみを取得することが困難という課題がある。本研究は、複数の回転楕円鏡からなる入射・集光光学系によるラマン散乱分光システムの構築を行った。光学系の検証のため、ダイヤモンド等のスペクトルが既知の試料について測定し、それらスペクトルを明確に観測することができた。

研究成果の概要(英文)：Evaluation of sub-surface layer is has attracted attention with development of film formation technology. Raman scattering spectroscopy is one of the powerful technique for evaluating the surface layer. Raman scattering spectroscopy has the advantage that it can measure non-destructive and non-contact, and it is possible to identify of molecular structure and chemical bonds. On the other hand, in a sample transparent to the excitation light, excitation light reach into the inside of the sample, so it is difficult to acquire only the Raman signal form the surface layer. In this research, we have constructed a Raman scattering spectroscopy system using an entrance / collection optical system consisting of multiple spheroid mirrors. For verification of the optical system, it was possible to measure the samples with known spectra such as diamond and clearly observe those spectra.

研究分野：材料評価

キーワード：ラマン分光 全反射ラマン分光 表面層 回転楕円鏡

1. 研究開始当初の背景

近年、機械的、光学的、化学的特性など様々な機能性を付与するための製膜技術が発展し、大きな進歩を遂げている。また、MEMSデバイスなどのように小型化が進むと、体積に対する表面積の割合が大きくなり、材料表面層の微小な歪みや残留応力により、設計通りの機能が得られない、機能が損なわれるなど、機能性薄膜特性の要因として大きくなる。このことから、製膜技術の発展にあわせて、極表面層の残留応力、結晶性を評価する手法が重要となってきた。

ラマン分光法は非破壊・非接触・大気中で測定可能という利点を有することから注目されているが、顕微ラマン分光法は、測定試料の吸収係数によって深さ方向の測定領域が決まるため、吸収係数の小さな試料においては、最表面層の情報を得ることができない。深紫外光を励起光として用いることによる表面層評価は、有力な手法の一つであるが、特殊な光学系を要することから、汎用性という点では課題がある。

2. 研究の目的

複数の回転楕円面鏡を組み合わせた光学系を用いて、ラマン分光法による表面情報を選択できる評価法の確立を目的とする。具体的には、エバネッセント波の浸み出しを利用した極表面層のラマンスペクトルを測定する全反射法に着目し、複数の回転楕円体面鏡からなる入射・集光光学系により入射角度連続可変で全散乱角度同時計測可能な光学システムの作製、集光された散乱光をマルチチャンネル検出器で検出するラマン分光システムを構築することを目指す。

3. 研究の方法

全反射ラマン分光の原理は、

- (1) 励起光をプリズム (屈折率  $n_p$ ) / 媒質界面 (屈折率  $n_s$ ) で全反射させると、波長の  $1/10$  程度媒質側にもぐり込んで強い励起電場が形成される。その大きさは全反射角で最大となり、入射励起電場と比べて、p 偏光の場合  $4n^2$  倍 ( $n = n_p/n_s$ )、s 偏光の場合 4 倍となる。
- (2) 入射角を大きくするにつれ、励起光のもぐりこみの深さが減少するので、プリズム/媒質界面の情報が選択的に得られる。
- (3) プリズムがアンテナの役割をするため、ラマン散乱光が増幅される。

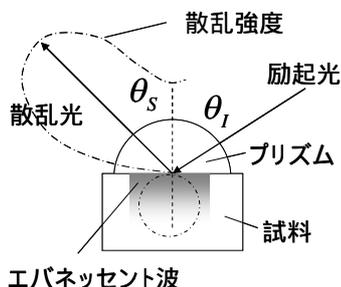


図1 全反射ラマン分光法の原理

しかしながら、全反射ラマン測定法は、ラマン励起光の入射角( $\theta_i$ )と、観測するラマン散乱光( $\theta_s$ )の散乱角を任意に選択する必要があるので、従来は光源と検出器をそれぞれ空間中で動かすゴニオメトリックな光学系で、1点ずつ測定する必要であるために、長時間測定が必要な事等が問題である。

本研究では、半分形状楕円面鏡の2つの焦点を利用して、一つの焦点に試料をもう一つの焦点に検出器を配置し、試料を外部から照射する散乱光測定計に着目した。このアイデアに基づく開発は、欧米で1980年代頃いくつかの試みが行われているが、以下に述べる理由により困難とされていた。その主な問題は、(1)焦点を出射した光はもう一方の焦点に達するが、焦点近傍から出射した光は楕円面鏡のどこで反射されるかにより拡大/縮小される (Magnification 問題)、(2)検出器は全ての方向から入射する光を完全に吸収できないので、検出器で反射された光が試料へ戻る (内部多重反射問題)、(3)楕円面鏡を用いた光学系の光学調整の困難さ (Misalignment 問題) と(4)楕円面鏡の形状誤差と表面粗さ (Imperfection 問題) の4点が指摘されている。

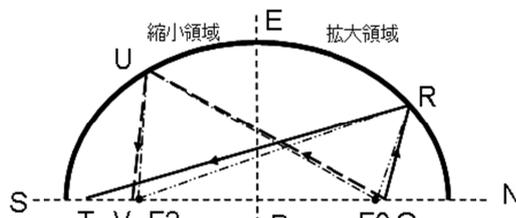


図2 Magnification問題

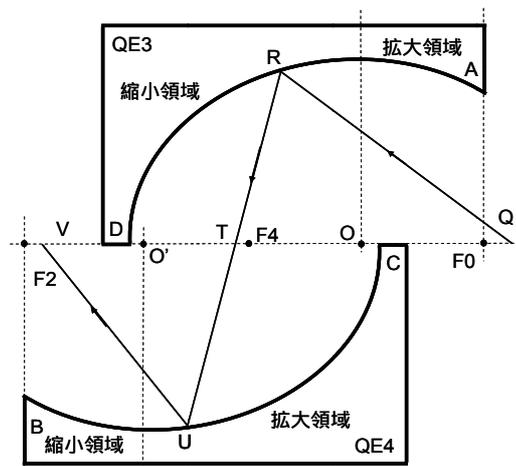


図3 補償光学系

内部多重反射問題を解消するために四分の一形状回転楕円体面鏡を考案し、Magnification問題を解決するために、試料と検出器の間に同等の2台の四分の一形状回転楕円体面鏡を準備し、互いのひとつの焦点を共通焦点とし、この焦点を点対称の中心と

なるように連結させる構造（補償光学系）を考案した。この構造のために、最初の楕円面鏡の拡大（縮小）領域で反射した散乱は、次の楕円面鏡の縮小（拡大）領域で反射される。試料への入射角度と散乱角度を任意に設定できる楕円面鏡とマルチチャンネル検出器を組み合わせ、入射角度連続可変で全散乱角度同時計測可能なシステムを構築する。

これによって、数 10 nm の極表面領域における深さ方向のラマン信号を任意に取り出すことができ、ラマンスペクトルの深さプロファイルが取得できるものと考え、回転楕円面鏡光学系を構築し、ラマン散乱分光による表面層評価のための研究を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 回転楕円面鏡によるラマン散乱分光システムの構築：

回転楕円面鏡ラマン散乱光学系は、一方の焦点を通過した光が他方の焦点に到達する楕円の性質を用いた鏡から構築されている。焦点位置に、ミラー、試料、検出器を配置し、励起光をミラーにより任意の方向に曲げることにより、試料への励起光の入射角を制御するが可能となる。このため、回転楕円面鏡ラマン散乱光学系は従来の全反射ラマン散乱分光光学系に比べ、光軸がずれにくいこと、測定時間の短縮が可能であること等の長所を有する。

四分の一形状の楕円面鏡を 2 枚 2 組を作製し、それぞれ一方の焦点を共通焦点とし、この焦点を点对称の中心となるよう 4 枚の鏡を直列に連結することにより、Magnification 問題を克服した。回転楕円面鏡の断面図を図 4 に、回転楕円面鏡の側面写真を図 5 に示す。図 4 では F0 ~ F4 は楕円の焦点であり、それらの焦点が共通焦点となるよう楕円形状の四分の一の鏡 BE1、BE2、QE3、QE4 を 4 つ配置する。入射光を点線で、試料のラマン散乱光を破線で表してある。全ての焦点を結ぶ直線を回転軸として BE1 と BE2 を回転させることが可能である。図のように BE2 が上、BE1 が下にある配置を反射配置、BE2 が下、BE1 が上にある配置を透過配置と呼ぶ。

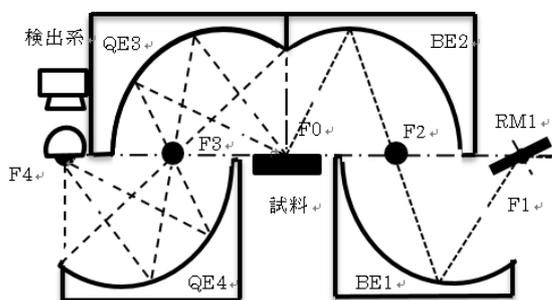


図 4 光学系断面図

試料は F0 焦点付近の試料ステージ上に配置し、試料ステージを上下左右に移動することで試料を焦点に設置する。F1 焦点の位置に

回転式ミラー（RM1）を設置した。RM1 を紙面に対して垂直方向の軸で回転させることにより、入射角を制御することが可能である。励起レーザーは焦点距離 400 mm のレンズを用いて RM1 上に集光され、その後、BE1、および BE2 を反射後、試料面上に集光、照射される。試料からのラマン散乱は回転楕円面鏡 QE3、QE4 によって F4 焦点に集光される。F4 焦点に配置された半球レンズを透過したのち、エッジフィルターによりレイリー散乱光が除去され、焦点距離 50 cm のシングル分光器（Acton SP2500、Princeton Instruments 社）および液体窒素冷却 CCD にて試料のフォトルミネッセンスおよびラマン散乱光を検出した。

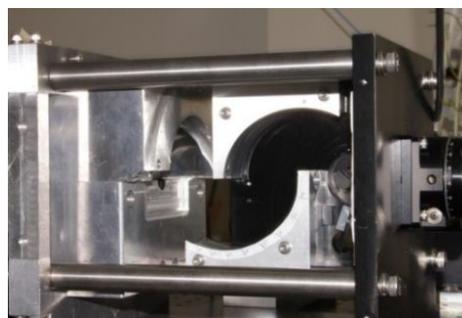


図 5 光学系側面写真

ラマン分光の測定条件は、励起波長 532 nm（J050GS11、全固体 CW レーザー、昭和オプトロニクス株式会社）、照射パワーは 50 mW、露光時間をフォトルミネッセンス測定には 1 ms、ラマン散乱光測定には 60 s とした。回転楕円面鏡を反射配置、入射角度を 45° に設定した。

試料には、強いフォトルミネッセンスを有するルビー（ $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、 $1330\text{ cm}^{-1}$  付近に比較的強い一次フォノンのラマン散乱光を有する単結晶ダイヤモンドを用いた。試料形状は、それぞれ約  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 、約  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  程度のものである。励起光の集光スポットサイズは、厳密に求めることは難しいが、試料面上におよそ 0.1 mm と見積もった。

ルビーのフォトルミネッセンスを図 6 に示す。縦軸にフォトルミネッセンスの強度、横軸はラマン散乱スペクトルとの比較のためラマンシフトで表示してある。ルビーのスペクトルにおいて、ラマンシフト  $4400\text{ cm}^{-1}$  付近に  $R_1$ 、 $R_2$  線が観測される。ルビーのフォトルミネッセンスの強度は非常に強いので F0 焦点に試料を正確に配置していない場合でも検出が可能であり、フォトルミネッセンスの強度を観察しながら試料の位置を調整した。また、観測した  $100\text{ cm}^{-1} \sim 4600\text{ cm}^{-1}$  のラマンシフト領域においては、これらのピーク以外には顕著なピークは観察されておら

ず、構築した回転楕円面鏡光学系が良好な光学特性を示すことがわかった。

次に、ダイヤモンドのラマン散乱光の測定を行った。ダイヤモンドのラマンスペクトルを図7に示す。横軸はラマンシフトを示す。ダイヤモンドのスペクトルにおいて、ラマンシフト  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近に一次フォノンによるピークが一本観測されることから、測定した試料は単結晶ダイヤモンドであることが確認できる。フォトルミネッセンスと比較して10桁以上強度が低いとされているラマン散乱光を測定することができた。また今回得られたスペクトルを用いて一秒間あたりの強度を比較するとルビーのフォトルミネッセンス、ダイヤモンドのラマン散乱光それぞれ  $10^7$ 、 $10^2$  オーダーの強度となり、厳密な考察ではないが、ルビーの発光強度が弱い結果となっている。試料への集光や、F4焦点の半球レンズの位置、半球レンズと光ファイバー先端との距離など調整が不十分なためではないかと推察している。

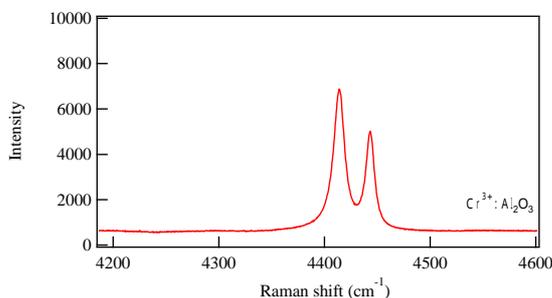


図6 PLスペクトル(ルビー)

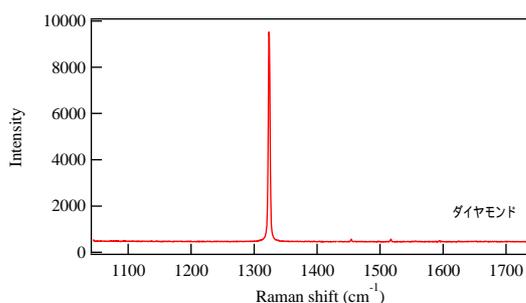


図7 ラマンスペクトル(ダイヤモンド)

発光波長、ラマンシフトが既知の試料の測定をすることにより構築した回転楕円面鏡ラマン散乱光学系が、フォトルミネッセンスおよびラマン散乱光の検出が可能であることを示した。全反射ラマン散乱において、エバネッセント波により試料の励起する場合、今回のラマン散乱強度より、強度が微弱となり、検出が困難であることが予想される。今後、各光学素子の配置の調整など光学系の配置の最適化を進める。また、プリズム底面に銀薄膜を蒸着した試料による表面増強ラマン散乱への適用も試み、極表面層部のラマンスペクトルを評価技術の確

立を目指す。

## 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 5 件)

N. Kawasegi, N. Takano, N. Morita, K. Nishimura and M. Yamaguchi, Removal and characterization of focused-ion-beam-induced damaged layer on single crystal diamond surface and application to multiple depth patterning, Diamond and Related Material, 査読有, Vol. 70 pp. 159-166, 2016

N. Kawasegi, K. Ozaki, N. Morita, K. Nishimura, M. Yamaguchi, Development and machining performance of a textured diamond cutting tool fabricated with a focused ion beam and heat treatment, Precision Engineering, 査読有, Vol. 47, pp. 311-320, 2016

N. Kawasegi, K. Ozaki, N. Morita, K. Nishimura, M. Yamaguchi, N. Takano, Nanopatterning on Nano-crystalline diamond and Cubic Boron Nitride using focused ion beam and heat treatment to fabricate textured cutting tools, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 874, pp. 543-548, 2016

T. Kozu, M. Yamaguchi, M. Fujitsuka, Olga Milikofu, K. Nishida, Residual Stress Analysis of Indentation on 4H-SiC by deep-ultraviolet excited Raman Spectroscopy, Materials Science Forum, 査読有, Vols. 821-823, pp. 233-236, 2015

T. Kozu, M. Yamaguchi, M. Kawaguchi, H. Shima, J. W. Kim, M. Matsuoka, K. Nishida, T. Yamamoto, Evaluating of Diamond Like Carbon Using Deep UV Raman Spectroscopy, Integrated Ferroelectrics, 査読有, Vol. 157, pp. 147-156, 2014

[学会発表](計 7 件)

早川知亮, 山口誠, 川手悦男, 4連結回転楕円体面鏡を用いたラマン散乱光学システムの構築, 応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月16日(神奈川県・横浜市)

早川智亮, 山口誠, 川手悦男, 相浦義弘, 複数の回転楕円面鏡によるラマン散乱分光システムの構築, 精密工学会春季大会学術講演会, 2017年3月13日, 慶応大学矢作キャンパス(神奈川県・横浜市)

早川智章, 山口誠, 川手悦男, 相浦義弘,

全反射ラマン散乱分光のための回転楕円面  
鏡光学系の開発，精密工学会東北支部学術講  
演会，2016年10月8日，一関高等専門学校  
(宮城県・一関市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~yamaguci/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 誠 (YAMAGUCHI, Makoto)

秋田大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90329863

### (2) 研究分担者

川手 悦男 (KAWATE, Etsuo)

産業技術総合研究所・電子光技術研究部門

酸化物デバイスグループ・研究員

研究者番号：80344216

(平成27年度より削除)

相浦義弘 (AIURA, Yoshihiro)

産業技術総合研究所・電子光技術研究部門

酸化物デバイスグループ・グループ長

研究者番号：80356328

(平成27年度より追加)