

Title	ニアフィールド工学技術を用いた波長分解能を超えた 赤外顕微分光
Author(s)	河田, 聡
Citation	大阪大学低温センターだより. 1998, 101, p. 12-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12459
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ニアフィールド光学技術を用いた 波長分解能を越えた赤外顕微分光

工学研究科 河 田 聡 (内線 7845)

光の回折限界を越えて微小・微細な光学像を得ることのできる顕微鏡として、ニアフィールド走査光 学顕微鏡(NSOM)が注目されている[1,2]。NSOMと低温との関わり合いは、極低温での半導体ナノ構 造のルミネッセンス測定などが例として挙げられるが、ここでは検出器を液体窒素温度に低冷却して赤 外スペクトルを計測する話題について述べる。

赤外分光分析の分野において、最近の最大の関心事のひとつであり最大の成果のひとつは、赤外顕微 分光である。赤外域における顕微分光の成功は、

 1)従来の分散型の分光法にかわり、フーリェ分光が実用化されるようになって、何万倍も明るい光 利用効率が得られるようになってきたこと

および、

2) MCTに代表される量子効率の高い化合物半導体の赤外検出器が実用的に使えるようになり、

さらに SN 比の向上が実現できたこと

による。

この2つの技術的成果と、赤外の分子振動スペクトルの分析による材料・物質の分析を、空間分解を もって顕微的に行いたいという要求が相まって、最近の赤外顕微分光の研究開発、研究成果が生まれた のであろう。

しかしながら、現在の赤外顕微分光は、まだ材料分析・物質分析のニーズを十分満足するものとは言 えない。その理由は、観察する波長が2.5~25 µ m と長いため、得られる空間分解能が低く、現在の 各種機能性材料やデバイスの構造解析には不十分だからである。

これまで私たちは、ニアフィールド走査光学顕微鏡の原理を用いた赤外顕微分光装置の開発を進めて きた[3-6]が、赤外域では、もともと

1) エネルギーが低く環境温度(室温)の中に信号が埋もれてしまうこと

2)明るい光源がなく、しかも面積を持った光源 (熱源) であるため、微小スポットをつくれないこと

3) 広帯域で高感度な検出器がないこと

などの、明るさあるいは SN 比の低さの欠点があり、さらに

4)分光すればエネルギーを分けるので、更に暗くなること

および

5) NSOMにすれば、光と相互作用する物質空間がきわめて狭いので更に暗くなること

より、実用化は困難である。上記の問題点を緩和するため、

- 1) レーザー光源を使った NSOM[3]
- 2)全反射プリズムを用いたATRによる NSOM[4,5]

および

3) 微小開口として1次元方向に延びた開口

を持つスリットを用いたNSOM[6] が発表されている。スリットに直交する方向に は、1次元的ではあるが超解像性を持ち、かつ 明るい光学系を実現する。例えば多層膜断面の 分析(これが、現在の赤外顕微分光分析におけ る重要な応用のひとつである)には、そのまま 適用することができる。



プローブとして用いる赤外材料(誘電体)に Fig.1 近赤外NSOMに用いたセレン化亜鉛プロー は、各種の結晶が考えられるが、波長域、可視 ^プの断面図と写真

透過性(光学調整のため)、非潮解性などからセレン化亜鉛(ZnSe)が適している。プローブの周囲に は、周りからの光の混入を避けるため、金を300nm コートする。Fig.1は、実際に作製したプローブ の写真とその寸法を示す[6]。プローブの先端は可視のNSOMのように尖っておらず、鈍角とした。こ れは、先端角が細くなると、光はほとんどプローブ内を導波できないからである。赤外の場合、明るさ を稼ぐことは最も重要であり、尖らしてはならない。また、試料が深い凹凸を持たないように前処理で きれば、このプローブで問題はない。同様の理由から、プローブの反対側は半球状にした。これはその 透過率を高くするためと、後ろの光学系で収差なくスポットを絞るためである。

スリットは先端が線状になったステンレス針をピエゾ素子でプローブに押しつけて開けた。Fig. 2 に スリットの写真を示す。このときの、プローブ上にできたスリットの幅は約1μmであり、長さは約 70μmである。

Fig.2は、試作した赤外NSOMの全体のシステム構成である[6]。Michelson干渉計から出た光は、



Fig.2 試作した近赤外NSOMの光学系



Fig. 3 基板の上にコートした金属薄膜のエッジの空間分布の測定結果 (a) スリットプローブを用いて測定した結果 (b) スリットプローブを用いずピンホールで測定した結果



Fig.4 エポキシ樹脂薄膜とポリプロピレン薄膜との2層フィルムの透過率スペクトル (a) ポリプロピレン薄膜部分の透過率スペクトル (b) エポキシ樹脂薄膜部分の透過率スペクトル

カセグレン対物鏡によって試料表面に集光される。試料は、ステージにより位置制御されており、プロー ブは、試料との距離が1 µ m になるように距離制御される。試料からの透過光は、プローブによって 集められ、再びカセグレン対物鏡によりMCT検出器上に集光されて、検出される。出力信号はコンピュー ターによってフーリエ変換され、スペクトルが与えられる。

試作した赤外NSOMの超解像性を確認する検証実験として、まず、BaF₂基板の上にコートした金属 薄膜のエッジの空間分布を測定した。プローブのスリット開口幅は約2 μ m のものを使用した。Fig.3 (a)がプローブ走査による結果であり、Fig.3 (b)はプローブを用いずに、ピンホールで観測した結果で ある。Fig.3 (a)では2.5 μ m から 10 μ m にわたって、ほぼ同じ幅(2 μ m)のエッジレスポンスが得ら れている。この幅は、明らかに光の回折限界を超えている。一方、プローブを外して実験した結果の Fig.3 (b)では、波長が長くなるにつれてエッジはなだらかになってきており、この幅は、エッジの幾 何学的構造とカセグレン対物による回折スポット (~ λ) とのコンボリューションで与えられる。

実際の有機多層フィルムについても実験を行った。試料は、エポキシ樹脂薄膜とポリプロピレン薄膜 との2層フィルムをミクロトームで厚み 10 μ m に切断することによって作製した。Fig.4 (a), (b)に、 それぞれの部分のスペクトルを示す。ポリプロピレン薄膜は、 $\lambda = 5.7 \mu$ m (1741cm⁻¹) に強い吸収が あり、エポキシ樹脂薄膜にはない。そこで、スリットスキャンすることによって得られた透過率スペク トルの空間分布のうち、 $\lambda = 5.7 \mu$ m の空間分布を求めた。Fig.5 がその空間分布測定結果であり、2 つのフィルムの間に約1.4 μ m のエッジが見られる。このとき用いたプローブのスリット開口幅は約1

-15-

μ m であった。波長5.7μ m に対して明らかに 超解像が得られていることが分かる。2次元構造 を持つ試料に対して画像を得るためには、スリッ トを1次元走査した後、角度を変えて走査を繰り 返し、多数の線積分データを得て、それらに対し てラドン逆変換を施す。スリット・プローブは当 然強い偏光性を示すので、観察試料の偏光特性を 配慮しなければならない。また、非開口型の金属 探針[7]や、レーザートラップされた微小金属球





[8]は、赤外域ではとくに高い散乱効率を持ち、有用であろうと考えている。

参考文献

1) 大津元一、河田 聡、「近接場ナノフォトニクスハンドブック」オプトロニクス社、(1997).

2) 河田 聡、井上康志:光学 26, 516 (1997).

3) T. Nakano and S. Kawata: Optik 94, 159 (1993).

4) 中野隆志、河田聡:分光研究 41, 377 (1992).

5) T. Nakano and S. Kawata : Scanning 16, 368 (1994).

6)河田聡、高岡秀行、古川祐光:分光研究 45,93(1996).

7) Y. Inouya and S. Kawata, Opt.Lett. 19, 159 (1994).

8) T. Sugiura, et al., Opt.Lett. 22, 1663 (1997).