

私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

シンポジウム

# 複合的プローブ技術

2015年8月6日

千葉工業大学

主催：千葉工業大学 複合的プローブ技術研究グループ

協賛：（一社）電気学会

（公社）応用物理学会

（一社）電子情報通信学会・東京支部

（公社）応用物理学会・テラヘルツ電磁波技術研究会

私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

MEXT Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities (S1311004)

シンポジウム

複合的プローブ技術

Symposium on Complex Probing Technology

# 目 次

---

|   |                            |    |
|---|----------------------------|----|
| 研究プロジェクトの概要                                     | 脇田 和樹 -----                | 1  |
| 【特別講演】 先端増強近接場分光：プローブ顕微鏡と光学顕微鏡による<br>シナジーで観える世界 | 早澤 紀彦（理化学研究所） -----        | 3  |
| 多機能走査プローブ顕微鏡の開発とその応用                            | 潤間 威史, 佐藤 宣夫 -----         | 11 |
| AFM探針プローブモデルにみられる振動現象への原子間力の影響                  | 清水 邦康, 長尾 北斗 -----         | 17 |
| SPMと共焦点顕微システムによる多元化合物の評価                        | 脇田 和樹 -----                | 22 |
| 結晶欠陥のパワーデバイスへの影響と結晶評価技術                         | 山本 秀和 -----                | 29 |
| 【特別講演】 レーダポーラリメトリと偏波合成開口レーダ画像処理                 | 山田 寛喜（新潟大学） -----          | 35 |
| 電波および超音波解析技術によるテラヘルツ波イメージングの高分解能化               | 水津 光司, 久保田 貴之, 村瀬 岳志 ----- | 44 |
| テラヘルツ波を用いたレーダポーラリメトリによる非破壊検査の基礎検討               | 中林 寛暁, 須藤 博樹 -----         | 51 |
| テラヘルツ波における振幅相関合成映像化方法のシミュレーション検討                | 陶 良, 水津 光司 -----           | 57 |
| 【ポスター・セッション】                                    | -----                      | 63 |

# 研究プロジェクトの概要

脇田 和樹

千葉工業大学工学部電気電子情報工学科ではプローブ計測関係分野の研究者によって研究組織を形成し、2013年度より「マイクロ／マクロ領域における複合的プローブ技術に関する研究」を題目とする文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（5年計画）を実施している。事業発足より2年経過し、これまでの研究成果の概要を中心に、プロジェクト事業の中間報告としてシンポジウムを開催する。以下に研究プロジェクトの位置付け、意義・目的を記載する。

## 1. 研究プロジェクトの位置付け

千葉工業大学工学部電気電子情報工学科における教員の専門分野を「複合的プローブ技術による計測手法」の確立のために結集し、装置および計測のためのアルゴリズムの開発を通じて、学術的ならびに工学的研究を行うことで、世界的な研究拠点を構築する。ここで千葉工業大学の立地条件を活かし、新規装置の利用促進と先端材料およびデバイスの解析評価、それらの結果を幅広く共有していくことで国内外の研究拠点を構築する。また特に、対象領域を「マクロ領域」と「マイクロ領域」に分けて同時並行的に開発研究を行うことで、装置開発ノウハウを含めた計測技術の確立を行っていく。

## 2. 研究プロジェクトの意義・目的

複数のプローブによる「その場」計測により単独プローブでは得られない複合的な情報から、先端光・電子材料およびデバイス診断を行うことは、材料評価をはじめとする計測技術の飛躍的な発展が期待できる。本研究では最終的には複数プローブを用いた「その場」計測による材料の形状や物性などの高精度、高分解能評価の確立を目的とする。

### 1) 「マイクロ領域での複合的プローブ技術を用いた計測法に関する研究」

マイクロ領域においては、複数の装置によって行われる個別計測では同一位置の特定ならびに評価は困難である。研究対象としている本計測法はマイクロ領域の同一地点での超微細形状のみならず、光や電子に関連する物性を計測することができ、その有用性は非常に大きい。走査プローブ顕微鏡技術の一つである近接場光学顕微鏡では、近接場光による光誘起相互作用力を検出する「顕微鏡装置」としても、また「計測手法」としても全く新しい高感度・高分解能顕微鏡を実現する。また、マイクロ領域の半導体の局在状態を評価する過渡容量分光（DLTS）顕微鏡の試作を行う。さらに多機能・多探針化の下で、新たなアイデアとなる、探針による試料表面への衝撃を他方の探針によって検出する多探針弾性波検出顕微鏡実現のために指針を得る。本測定法を用いて先端的な有機、無機材料のナノ・ミクロン構造やその物性を評価する。

### 2) 「超音波およびテラヘルツ波による複合的非破壊検査の高精度化に関する研究」

人間サイズから見て実用的な空間分解能（ミリメートル～サブミリメートル）を有する波動である超音波とテラヘルツ波電磁波を複合し、同一の観測対象に対し同じ空間サイズで多角的な情報を取得・分析することで、非破壊検査技術の高精度化を実現する。単一手法では見逃される欠陥も多く（電磁波だけでは金属体の検査に弱く、超音波だけでは音響インピーダンスの近い測定対象の分離が難しい）、音波と電磁波という異なる情報を同時かつ同一空間サイズで計測する事で、お互いの欠点を補う事が可能である。この際、発展途上のテラヘルツ波に対しては、電波～マイクロ波領域における合成開口アレイアンテナ、MIMO（multiple-input and multiple-output）等の信号処理技術を適用し、超音波測定と同程度の高精度な解析を実現する。



千葉工業大学複合的プローブ技術研究グループ 構成員

| 氏 名           | 職名  | 所 属               | 関連研究課題                |
|---------------|-----|-------------------|-----------------------|
| (代表)<br>脇田 和樹 | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 共焦点顕微, 光検出, 物性評価      |
| 小田 昭紀         | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 数値解析, デバイスモデル, プラズマ評価 |
| 佐藤 宣夫         | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | AFM多機能・多探針化, 装置構築     |
| 清水 邦康         | 准教授 | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | プローブ応答解析, モデル構築・制御    |
| 水津 光司         | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | テラヘルツ波計測, システム構築      |
| 長 敬三          | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 電磁波解析応用, テラヘルツ波計測     |
| 陶 良           | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 超音波計測応用, テラヘルツ波映像化    |
| 中林 寛暁         | 助教  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 電磁波解析応用, テラヘルツ波計測     |
| 室 英夫          | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | マイクロセンサ, マイクロアクチュエータ  |
| 安川 雪子         | 准教授 | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 磁性ナノ構造, 電子材料評価        |
| 山本 秀和         | 教授  | 工学部・電気電子<br>情報工学科 | 半導体結晶評価, 容量検出         |

# 先端増強近接場分光：プローブ顕微鏡と光学顕微鏡による シナジーで観える世界

早澤 紀彦（理化学研究所）

AFMやSTMといったプローブ顕微鏡は、原子分解能にも到る極めて高い空間分解能を与える一方、得られる情報は概ね試料の凹凸によるものであり、化学的感度は弱点であった。一方の光学顕微鏡は、X線～紫外～可視～赤外～THzなど非常に広範な波長を活用でき、特に我々に身近な可視光に限っても、各種分光手法・検出器・光学素子の発展にともない、極めて高い化学感度を有することはよく知られている。このことは我々の目の感度帯域が可視光領域にあることから納得される事実であろう。しかしながら、光には、その波動性から要請される回折限界という空間分解能の限界があり、概ね波長の半分程度が空間分解能の限界であった。即ち可視光においては、いかに高性能なレンズを用いようが、300nm程度が空間分解能の限界とされた。我々の開発してきた先端増強近接場分光[1]は、これらプローブ顕微鏡と光学顕微鏡の優れた部分を両取りすることを可能とした手法、即ち、空間分解能はプローブ顕微鏡相当となり、化学感度は光学顕微鏡で決定されるというものである。

レンズを用いるという従来の光学顕微鏡による分光技術の常識を取り払い、金属のナノ構造体（具体的にはプローブ顕微鏡のプローブ先端）を用いることで、回折限界を超えた空間分解能によりナノ光物性分析を可能とする技術を開発した。光沢のある金属を単なる光散乱体として考えるのではなく、光を増幅するアンテナと捉え光増幅効果を電磁場計算により導出し、微弱な分光分析手法に適応できることを実験的に実証した。ナノ光源を創り出す手法としてナノサイズの金属針を用いた近接場光学に焦点をあて、それを用いた分光手法として近接場分光法の開発を行った。光電場特に電場の偏光成分が針の軸方向である場合、自由電子の集団的振動（プラズモン）が誘起される。その際、針の先端において電界の集中が起き、増強電場が発生する。即ち、極めて明るい分光用ナノサイズ光源（先端径と同程度の大きさ）となり、局所的に微弱な信号を増幅し検出できることを示した。即ちナノ材料からの微弱な信号を検出する上で極めてユニークかつ大きな利点を有している。ナノ金属構造先端による電場の増強効果を用いた本手法は、特にラマン分光において、先端増強ラマン散乱(tip-enhanced Raman scattering: TERS)として世界的に認識されつつある。最新の成果では、波長633nmの光を用いて、カーボンナノチューブを1.7nmの空間分解能でTERS分光イメージングを可能とし、常温大気中におけるラマン分光の世界記録となっている [2]。この分解能はナノチューブの直径に対応するものであり、種々の分子・結晶材料の真の局所光物性が平均化することなく検出できるようになってきていることを意味する。本講演では、測定手法の原理と本手法によって初めて観えるようになった測定例について紹介させていただきます。

[1] 早澤紀彦「先端増強近接場分光法」表面科学、vol. 34, No. 11, pp. 580-585 (2013).

[2] Chi Chen, Norihiko Hayazawa, and Satoshi Kawata, "A 1.7 nm Resolution Chemical Analysis of Carbon Nanotubes by Tip Enhanced Raman Imaging in the Ambient" Nature Communications, 5, 3312 (2014).



# “先端増強近接場分光： プローブ顕微鏡と光学顕微鏡によるシナジー で観える世界”

## Keywords :

常温・大気中・光学顕微鏡（可視光）・ナノ・表面

早澤紀彦

理化学研究所、Kim表面界面科学研究室

hayazawa@riken.jp

## 開発コンセプト

従来の光学顕微鏡  
(回折限界～波長程度)



From Google map

SEM, TEM, AFM, STM etc 先端増強型近接場顕微鏡

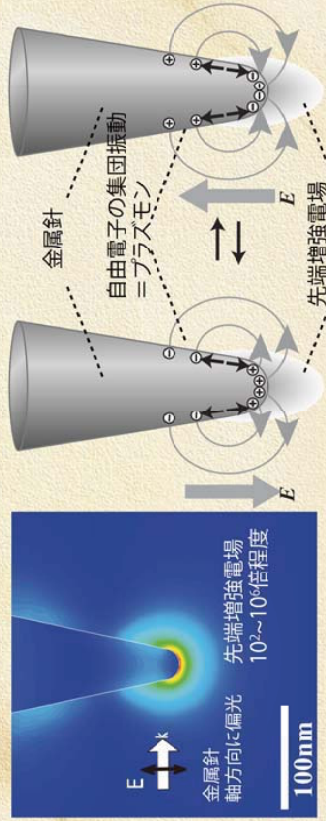


ナノ・表面の凹凸と化学感度（非染色で色付け）  
 先端増強近接場分光法（特にラマン分光）

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

## なぜ観えるようになったのか？

局在表面プラズモンを利用したナノ光源（先端増強電場）



- ◎先端増強電場のサイズ＝針の先端径<<波長
- ◎高分解能→尖らせる→明るくなる→微弱光の検出を可能とする

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

早澤, 表面科学 34, 580 (2013).

## 先行研究（河田研究室@阪大）

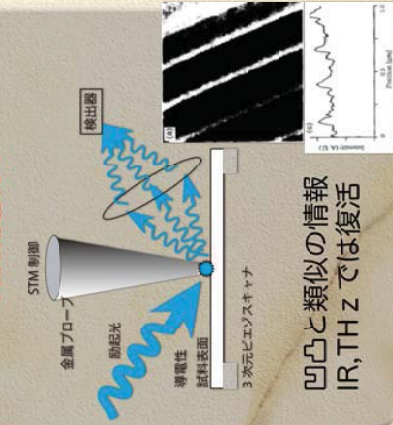
Inouye & Kawata, Opt. Lett. 19, 159 (1994)

### 「弾性散乱」

試料と金属の誘電率によって散乱光強度が決まる  
 →しかしより構造による散乱の影響が大きかった

### 散乱型近接場顕微鏡

周波数変換なし



凹凸と類似の情報  
 IR, THz では復活

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

## 私の貢献（増原研究室から移籍）

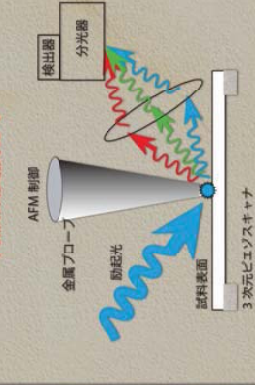
Hayazawa Opt. Commun. 183, 333(2000)

### 「非弾性散乱」

先端増強型近接場顕微鏡  
 周波数変換あり

### 先端増強型近接場顕微鏡

周波数変換あり



凹凸情報+化学感度  
 先端増強分光法として認識

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>



先行研究 (河田研究室@阪大)

Inouye & Kawata, Opt. Lett. 19, 159 (1994)

「弾性散乱」

試料と金属の誘電率によって散乱光強度が決まる  
→しかしより構造による散乱の影響が大きかった

散乱型近接場顕微鏡

周波数変換なし

凹凸と類似の情報  
IR, THz では復活

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

私の貢献 (埴原研究室から移籍)

Hayazawa Opt. Commun. 183, 333(2000)

「非弾性散乱」

先端増強型近接場顕微鏡

周波数変換あり

凹凸情報+化学感度  
先端増強分光法として認識

先行研究 (河田研究室@阪大)

Inouye & Kawata, Opt. Lett. 19, 159 (1994)

「弾性散乱」

試料と金属の誘電率によって散乱光強度が決まる  
→しかしより構造による散乱の影響が大きかった

散乱型近接場顕微鏡

周波数変換なし

凹凸と類似の情報  
IR, THz では復活

<https://sites.google.com/site/hayazawa/>

私の貢献 (埴原研究室から移籍)

Hayazawa Opt. Commun. 183, 333(2000)

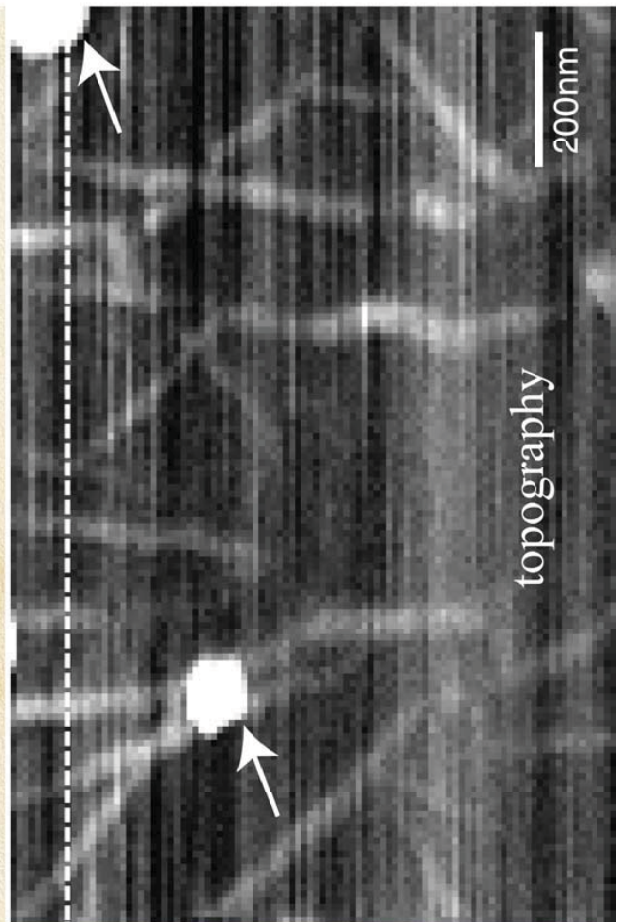
「非弾性散乱」

先端増強型近接場顕微鏡

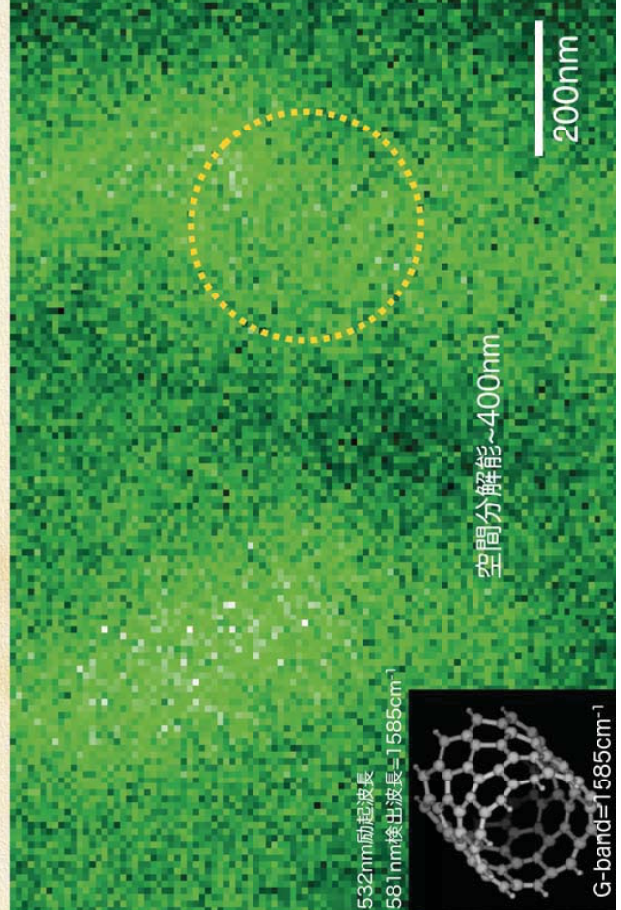
周波数変換あり

凹凸情報+化学感度  
先端増強分光法として認識

なにか観えるようになったのか？

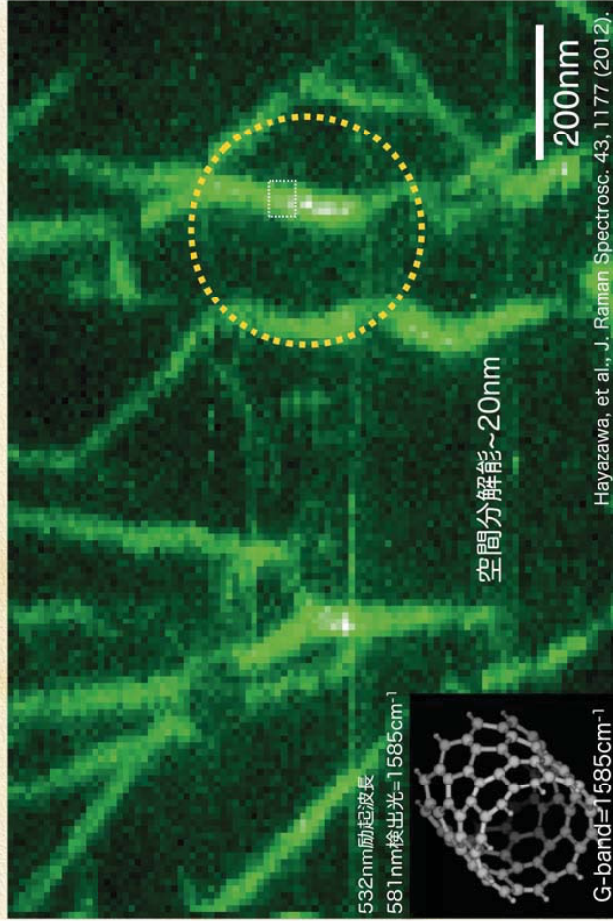


従来の光学顕微鏡 (世界最高レベルのNA1.49)





# 開発した先端増強近接場顕微鏡による像



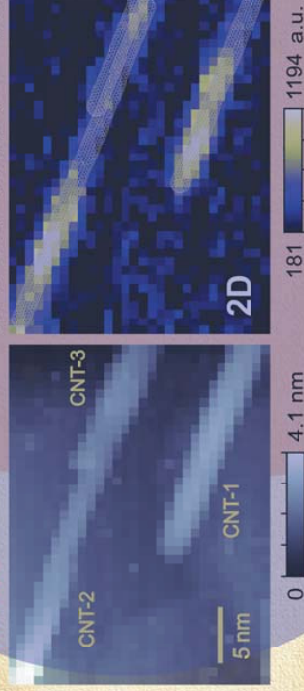
Hayazawa, et al., J. Raman Spectrosc. 43, 1177 (2012).

# 1nm直径のカーボンナノチューブが1nm分解能で観えてきている=情報平均化無し

ノーベル化学賞2014

STED 凹凸像

先端増強近接場像(STM制御)



“常温大気中における”

表面界面の顕微分析技術として期待

Chen, Hayazawa, Kawata, Nat. Commun. 5, 3312 (2014).

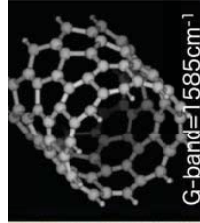
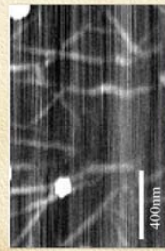
# 先端増強近接場分光の利点1 = 空間分解能が高い

G-bandを信号強度を測定

凹凸像 (AFM)

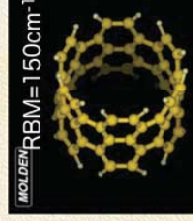
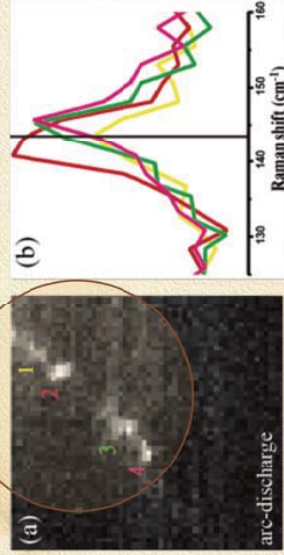
従来の光学顕微鏡 (顕微ラマンイメージ)

我々の光学顕微鏡 (近接場ラマンイメージ)



# 先端増強近接場分光の利点2 = 局所の正しい情報を得る

回折限界集光スポット



$$d(\text{nm}) = 232 / (\omega - 6.5) (\text{cm}^{-1})$$

光の回折限界を超えた高分解能を有し、  
試料の同定・物性評価も可能である。



局所の正しい情報を得るには高空間分解が必須

Hayazawa, et al., J. Raman Spectrosc. 43, 1177 (2012).

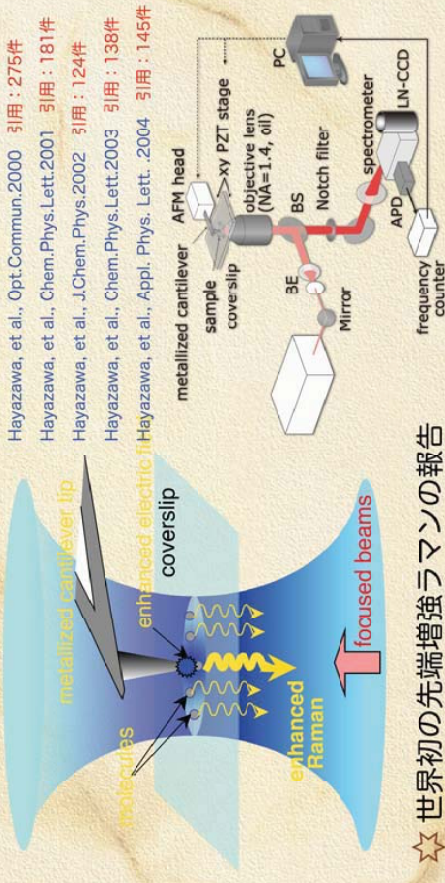
Ref: Anderson, et al., JACS2005.



# 学会・産業界への波及

先端増強近接場分光の装置構成

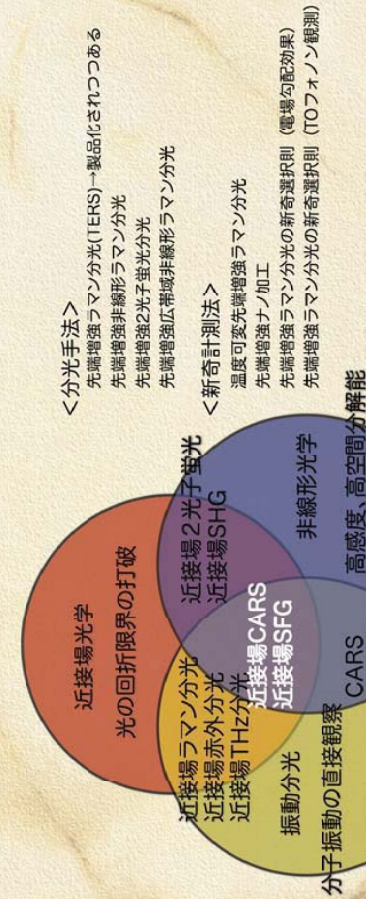
- 早瀬、井上、河田、特許：4585053
- Hayazawa, et al., Opt. Commun., 2000 引用：275件
- Hayazawa, et al., Chem. Phys. Lett., 2001 引用：181件
- Hayazawa, et al., J. Chem. Phys., 2002 引用：124件
- Hayazawa, et al., Chem. Phys. Lett., 2003 引用：138件
- Hayazawa, et al., Appl. Phys. Lett., 2004 引用：145件



- ☆ 世界初の先端増強ラマンの報告
- ☆ 倒立顕微鏡 + AFMの融合構成が世界標準となった
- ☆ 英語にてTip-enhanced Raman scattering (TERS)として認識される。Both in ICORS 2012, 2014 and NFO 2012, 2014.

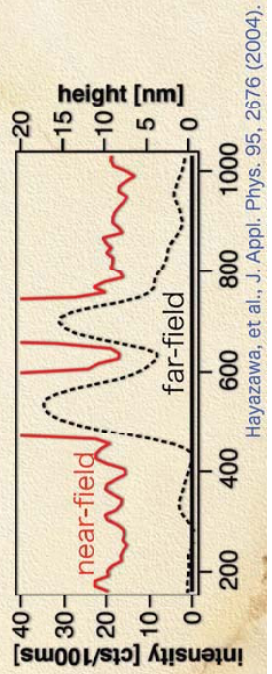
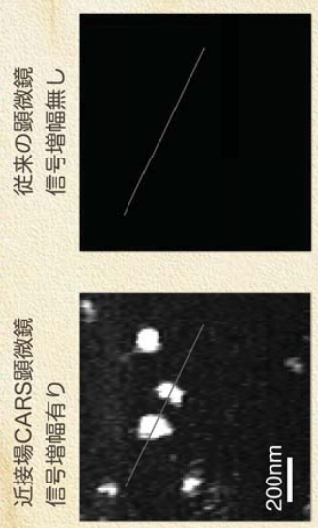
# 先端増強分光バラエティー

“非染色で分子を直接ナノスケールでみる光学顕微鏡を開発する”



Keywords: ナノ・表面/界面・常温・大気中・光学顕微鏡 (主に可視域)  
多様な分光手法・計測法により多様な試料に対応可とした！！

先端増強近接場分光の利点3 = 高感度 (観えなかったものが観える)

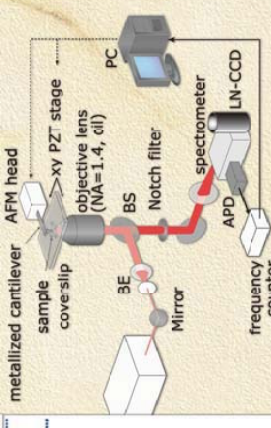


試料：アデニンのナノクラスター

Hayazawa, et al., J. Appl. Phys. 95, 2576 (2004).

# 学会・産業界への波及

| Lecture Hall HS 7 | THA - 0 - 006   |
|-------------------|---|
| 11:00am - 11:20am | Near-field and tip-enhanced Raman scattering<br>Session Chair: Alfred J. Meixner  |
| 11:20am - 11:40am | Chemical inhibition of insulin fibrillation monitored by tip-enhanced Raman scattering (TERS)<br>Tajib Decker (Invited Speaker)   |
| 11:40am - 11:50am | Molecular Near-field Antenna Effect in Resonance Raman Scattering: New Nanoscale Virtual Spectroscopy with Virtual Photons in Pairwise Intermolecular Interactions<br>Hiroe Hamaguchi (Invited Speaker) |
| 11:50am - 12:00pm | Tip-enhanced Raman spectroscopy towards extreme spatial resolution in the ambient<br>Noelho Hayazawa (Invited Speaker)  |
| Lecture Hall HS 7 | Tip-enhanced Raman Spectroscopy<br>Session Chair: Noelho Hayazawa   |
| 2:15pm - 2:35pm   | Amplifying tip-enhanced Raman scattering by tunneling<br>Alfred J. Meixner (Invited Speaker)  |
| 2:35pm - 2:55pm   | Tip-enhanced Raman Spectroscopy for Catalytic and Electrochemical Systems<br>Bilal Ren (Invited Speaker)  |
| 2:55pm - 3:10pm   | Tip-enhanced Raman scattering study on nanostructures of SiC-grown epitaxial graphene<br>Saigon Vantasin  |
| 3:10pm - 3:25pm   | Super-resolution differentiation of DNA strands by tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)<br>Prabha Singh   |
| 3:40pm - 3:55pm   | Chemical environment inside liposome lipid bilayers enhanced Raman spectroscopies<br>Yuki Nozuma  |



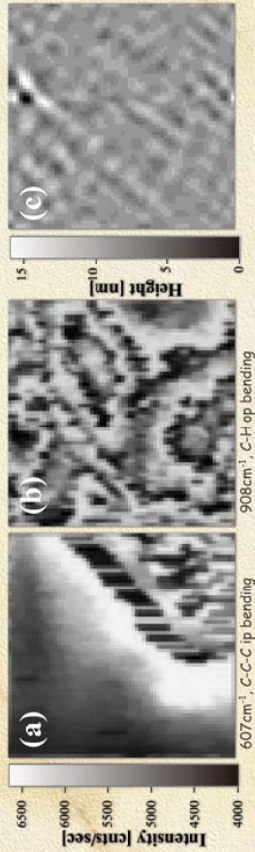
世界標準となった  
☆ 英語にてTip-enhanced Raman scattering (TERS)として認識される。Both in ICORS 2012, 2014 and NFO 2012, 2014.



## 先端増強ラマン分光(TERS)

孤立分子だけでなくヘテロな異種分子を可視化

ロードミン6G クリスタルバイオレット  
Hayazawa et al., J. Chem. Phys., 117, :296 (2002).  
AFM像



1 μm x 1 μm image

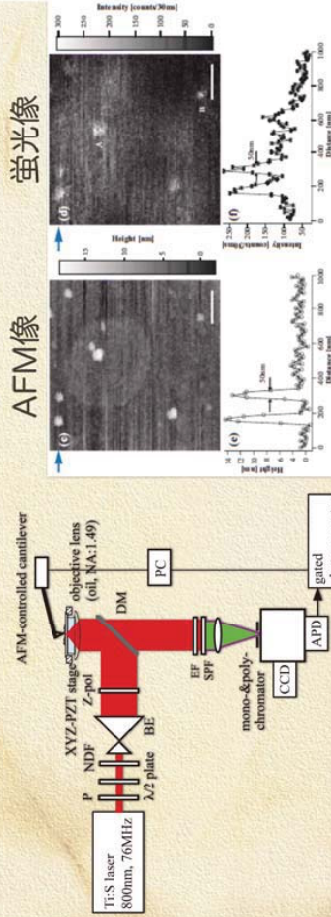
- ☆ 空間分解能: 10~30nm
- ☆ 有機薄膜太陽電池他バルクヘテロ分析へ
- ☆ STM制御のギャップモードにより1nmレベル分解能へ  
Chen, Hayazawa, Kawata, Nat. Commun. 5, 3312 (2014).

## 先端増強2光子蛍光分光

蛍光にももちろん対応

Hayazawa, Abe, et al., Appl. Phys. Lett. 2009.  
Hayazawa, et al., J. Appl. Phys. 2009.

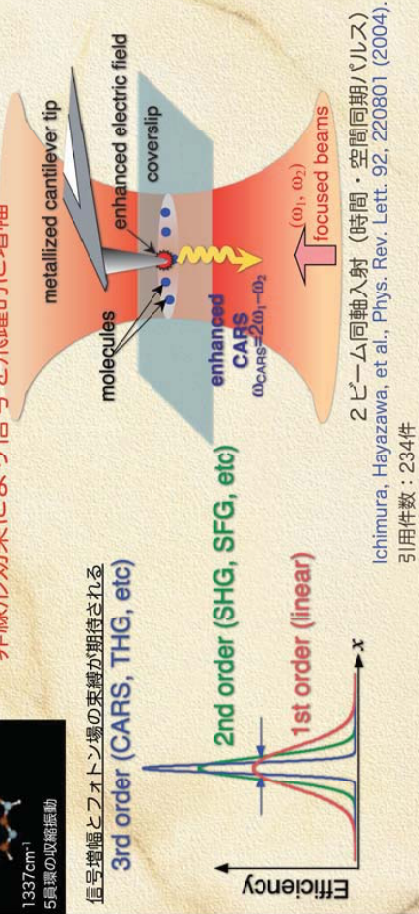
シリコンチップ+2光子励起



- ☆ 理研にはバイオ関連研究者多し
- ☆ バイオ系ではやはり蛍光が多い: 金属による消光が課題であったが克服
- その他の要望: リアルタイムおよび水中 (さらに3D) by バイオ系研究者  
→リアルタイムおよび水中 by AFM-先端増強できます (感度に問題ないのは大きい)

## 先端増強非線形ラマン分光

非線形効果により信号を飛躍的に増幅



2ビーム同軸入射 (時間・空間同期パルス)  
Ichimura, Hayazawa, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 220801 (2004).  
引用件数: 234件



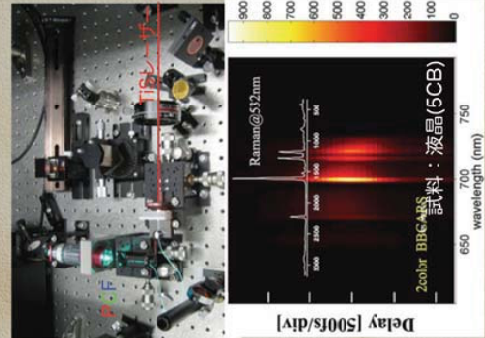
☆ 世界初の先端増強非線形ラマン(CARS)の報告

☆ DNA 2重らせんを非染色で可視化 →

☆ 15nmは世界記録であった

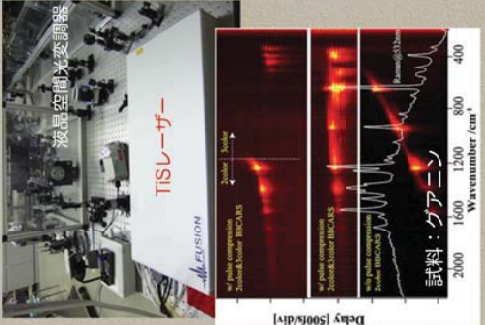
先端増強広帯域非線形ラマン分光  
種々の広帯域光源を開発し、多様な物質の振動スペクトルを一括取得

広帯域光源1: TiS+PCF



Furusawa, Hayazawa, et al., J. Raman Spectrosc. 2010.

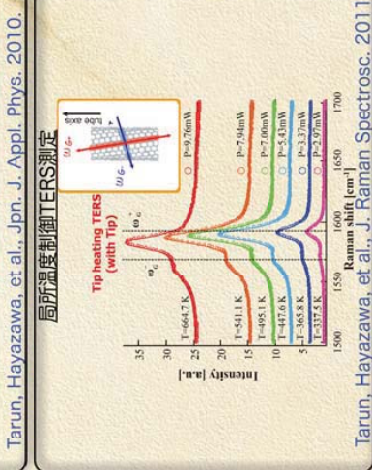
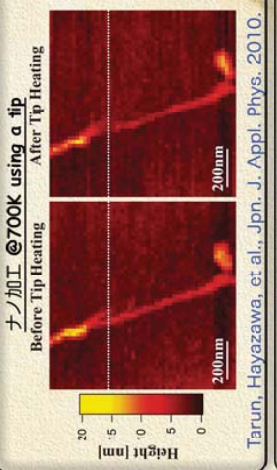
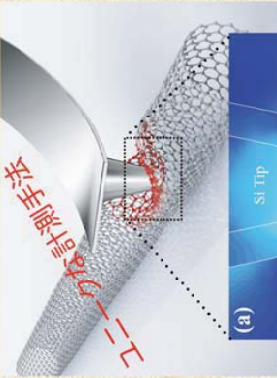
広帯域光源2: 10fs TiS



Furusawa, Hayazawa, et al., Opt. Exp. 2011.



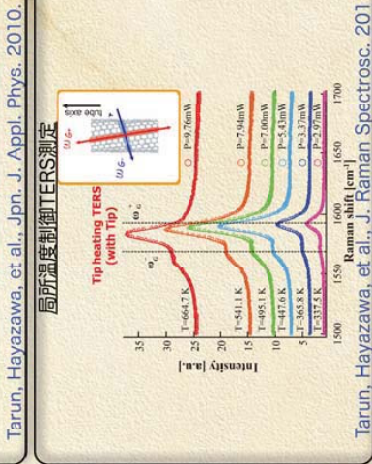
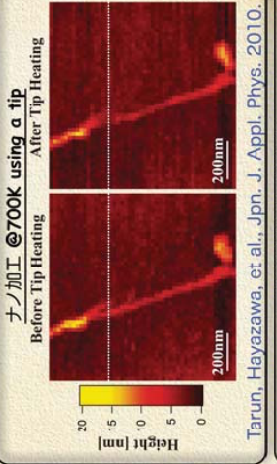
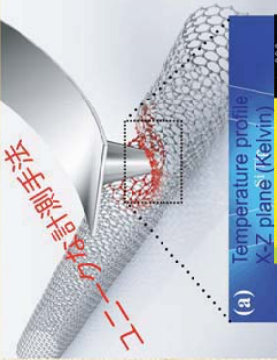
# 局所温度可変先端増強ラマン分光+ナノ加工



900K程度まではレーザーパワーにより容易に上昇  
→実験的にもボルツマン分布から確認される

Tarun, Hayazawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2010.  
局所温度制御TERS測定  
Tip heating TERS (with Tip)

# 局所温度可変先端増強ラマン分光+ナノ加工

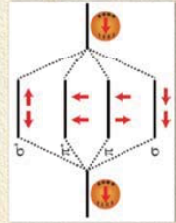


900K程度まではレーザーパワーにより容易に上昇  
→実験的にもボルツマン分布から確認される

Tarun, Hayazawa, et al., J. Raman Spectrosc. 2011.  
局所温度制御TERS測定  
Tip heating TERS (with Tip)

# 先端増強ラマン分光の新奇選択則1

電場勾配効果によりラマン不活性モードが観えるように



SERSでは空間分解能はなく、  
ギャップの制御は偶然に依存。

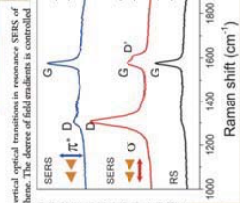
1nm程度のGap間隔より顕著に

STM-TERSでは、立置を1nm  
以下に確実にでき、Gap間に  
試料を配置できる

JJAICIS  
JOURNAL OF THE JAPANESE NANOTECHNOLOGY SOCIETY

## Plasmonically Nanoconfined Light Probing Invisible Phonon Modes in Defect-Free Graphene

Katsuyoshi Ikeda,<sup>1,2,3,4</sup> Mai Takase,<sup>1</sup> Norihiko Hayazawa,<sup>4,5</sup> Satoshi Kawata,<sup>4,5</sup> Kei Murakoshi,<sup>1</sup> and Kohji Uosaki<sup>3,1</sup>  
<sup>1</sup>Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan  
<sup>2</sup>JST-PRESTO, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan  
<sup>3</sup>RIKEN, Wako, Saitama 351-3858, Japan  
<sup>4</sup>Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, 1-830-1 Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan  
<sup>5</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan



ABSTRACT: We present a simple plasmonic method that enables tuning of accessibility to the dipole-forbidden transition states of matter. This technique is realized by the gap size of a plasmonic antenna, which is controlled by the gap size of a pair of nanowires. Figure 1 is a schematic diagram of the experimental setup. As an example, the approach is applied to activate invisible phonon modes of defect-free graphene in a normally forbidden mode with respect to the dipole moment. The intensity of the Raman signal in the normally forbidden mode progressively increases as the degree of field confinement increases. This opens up a novel avenue for the study of the microscopic structure of a material system and nanoscale characterization of materials.

→ STM/AFM-TERSにより従来見えなかったモードがみえるように

# 先端増強ラマン分光の新奇選択則2

従来法では観測不可であるTOフォノンが観えるように

異方性のある結晶材料の局所応力評価に使える

NANO LETTERS  
Mapping the "Forbidden" Transverse-Optical Phonon in Single Strained Silicon (100) Nanowire  
Atsuhiko Tamari,<sup>1</sup> Norihiko Hayazawa,<sup>1,2,3,4</sup> Hideo Ishihara,<sup>1,5</sup> Satoshi Kawata,<sup>1,6,7</sup> Masahiro Maeda,<sup>1,8</sup> and Osamu Morita<sup>1,9,10</sup>  
<sup>1</sup>Nano Field Spectroscopy Research Team, RIKEN, The Institute of Physical and Chemical Research, 351-0192, Japan  
<sup>2</sup>Department of Materials Science, Faculty of Science, Osaka University, 565-0871, Suita, Osaka, Japan  
<sup>3</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>4</sup>Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>5</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>6</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>7</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>8</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>9</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>10</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

ABSTRACT: Direct optical mapping of anisotropic stresses in Nanowire Transverse Optical Phonon Splitting  
Marta Vanessa Bobes,<sup>1,2</sup> Norihiko Hayazawa,<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> Atsuhiko Tamari,<sup>1</sup> Satoshi Kawata,<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> and Osamu Morita<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup>  
<sup>1</sup>Nano Field Spectroscopy Research Team, RIKEN, The Institute of Physical and Chemical Research, 351-0192, Japan  
<sup>2</sup>Department of Materials Science, Faculty of Science, Osaka University, 565-0871, Suita, Osaka, Japan  
<sup>3</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>4</sup>Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>5</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>6</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>7</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>8</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>9</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>10</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

ABSTRACT: Direct optical mapping of anisotropic stresses in Nanowire Transverse Optical Phonon Splitting  
Marta Vanessa Bobes,<sup>1,2</sup> Norihiko Hayazawa,<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> Atsuhiko Tamari,<sup>1</sup> Satoshi Kawata,<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup> and Osamu Morita<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup>  
<sup>1</sup>Nano Field Spectroscopy Research Team, RIKEN, The Institute of Physical and Chemical Research, 351-0192, Japan  
<sup>2</sup>Department of Materials Science, Faculty of Science, Osaka University, 565-0871, Suita, Osaka, Japan  
<sup>3</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>4</sup>Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>5</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>6</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>7</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>8</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>9</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan  
<sup>10</sup>Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

早澤、表面科学 35, 306 (2014).



## まとめ

- ☆ナノを観る光学顕微鏡として種々の分光手法に適用してきた。
- ☆再現性は大きな課題であったが、少なくとも20~30nm分解能のTERSでは、その課題は克服される。
- ☆今後はより先鋭化した先端増強近接場分光ファミリ-をナノ分析手法として役立つようにし、新奇的な物理・化学・生物の諸現象を世界で初めて観察するツールとしたい。

## まとめ

- ☆ナノを観る光学顕微鏡として種々の分光手法に適用してきた。
- ☆再現性は大きな課題であったが、少なくとも20~30nm分解能のTERSでは、その課題は克服される。
- ☆今後はより先鋭化した先端増強近接場分光ファミリ-をナノ分析手法として役立つようにし、新奇的な物理・化学・生物の諸現象を世界で初めて観察するツールとしたい。

Journal of  
**RAMAN  
SPECTROSCOPY**

Research article

Received: 4 September 2011  
Revised: 13 January 2012  
Accepted: 16 January 2012  
Published online in Wiley Online Library: 7 August 2012  
(wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/jrs.4032

N. Hayazawa, et al., JRS 43, 1177 (2012).

### Highly reproducible tip-enhanced Raman scattering using an oxidized and metallized silicon cantilever tip as a tool for everyone

Norihiko Hayazawa,<sup>a,c,d,\*</sup> Taka-aki Yano<sup>b,d,e</sup> and Satoshi Kawata<sup>a,c,d,e</sup>

We have successfully improved the reproducibility of tip-enhancement effect on metallized silicon cantilever tips for characterization of carbon nanotubes. Plasmon resonance tuning relative to an excitation wavelength is crucial for efficient tip-enhancement, which is accomplished by thermal oxidation and subsequent metallization of commercial silicon tips.



### 共同研究者 (敬称略) :

阪大：河田聡、井上康志、橋本守、市村垂生 (現理研)、  
矢野隆章 (現東工大)、渡邊裕幸 (富士フイルム)、Z.  
Sekkat (現iNanotech)  
理研：斉藤結花 (現阪大)、Alvarado Tarun (Gemesis)、  
石飛秀和 (現阪大)、古澤健太郎 (現NICT)、田口敦清 (現  
阪大)、Oussama Moutanabbir (モントリオール大)、  
Chi Chen (現Academia Sinica)、Maria V. Balois (東工  
大)、Celine Catalan (フィリピン大)、池田勝佳 (現名工  
大)、本橋正史 (本橋産業)

### 予算:

若手A “ポラリトニック近接場顕微鏡の開発” H.21~24  
若手A “近接場分光の極限的時空間制御に関する研究” H24~27  
基盤B “1光子検出かつ分子感度を有する先端増強近接場分光法の開発” H27~29

## 多機能走査プローブ顕微鏡の開発とその応用

潤間 威史, 佐藤 宣夫

半導体材料として最も一般的であるシリコン (Si) は, そのデバイス応用においては, 物性値限界に至る性能が引き出されている. そのためSiに代わる新材料として, 高耐圧, 高耐熱などの特性を有する炭化ケイ素(SiC: Silicon Carbide), 窒化ガリウム(GaN: Gallium Nitride)などのワイドバンドギャップ半導体 (WGS: Wide Gap Semiconductor) 材料によるデバイス応用が期待されている.

これまでに本研究では, WGS材料により実現される高性能デバイスのナノスケール評価を見据えた上で, シリコン(Si)基板上にp型およびn型領域を有するパターン試料を用意[1]し, 走査型プローブ顕微鏡の一つである原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いたナノスケール観測を行った. 具体的には, 環境制御型原子間力顕微鏡(日立ハイテック社製AFM5300E, 到達真空圧力 $10^{-5}$ [Pa], 温度可変領域 150~570[K])に対し, 周波数シフト検出器を備えた周波数変調型原子間力顕微鏡(FM-AFM; Frequency Modulation AFM)を構築し, 高感度な探針-試料間制御を実現している. また当該装置に電位測定機能(KFM: Kelvin probe Force Microscopy)を付加したAFM/KFMの複合化装置によって, 表面形状及び表面電位の同時・同一箇所の観測を実現している.

さらに本報告では, 静電気力を利用した微分容量検出法を採用した多機能走査プローブ顕微鏡について紹介する. 具体的には原子間力顕微鏡(AFM)の探針-試料間に角周波数 $\omega$ の交流電場を加えることで誘起されるカンチレバーの振動成分のうち, 3次高調波( $3\omega$ )成分を検出することで, 半導体試料の微分容量( $\partial^2 C/\partial z \partial V$ )の分布を測定する走査型容量原子間力顕微鏡(SCFM: Scanning Capacitance Force Microscopy)[2, 3]の機能付与することに成功している.

図1に, 特定パターンに応じたpn領域の観察結果の一例を示す. ここで表面電位像と微分容量像は同一・同時観測によって, 半導体の極性とキャリア密度に応じた信号を検出していることが確認されている. 今後は, 実際のデバイス(横断面)に対して, バイアス印加に伴う観測に基づいて電荷挙動を考察していく.

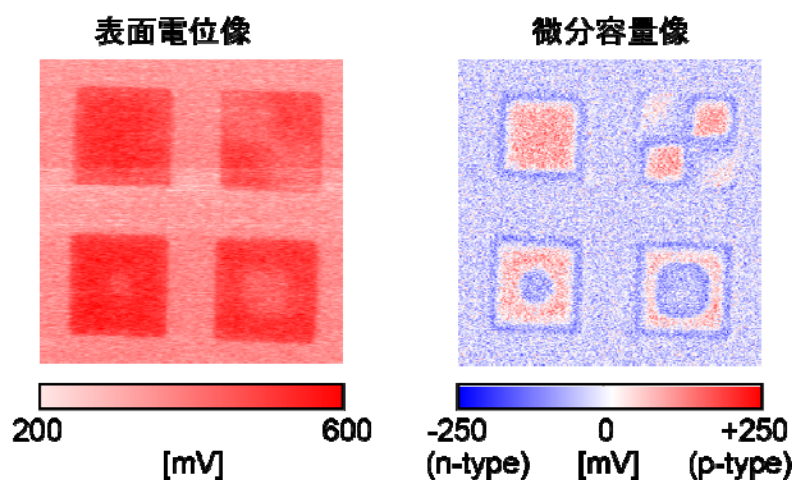


図1. pnパターン試料の同時・同一領域観察による表面形状像と微分容量像

- [1] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, and O. Takai, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1459 (2002).
- [2] K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2629 (2002).
- [3] K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Appl. Surf. Sci.* **210**, 93 (2003).



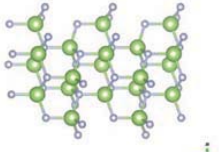
## 多機能走査プローブ顕微鏡の開発と その応用

○潤間 威史, 佐藤 宣夫

### 背景



デバイス特性は  
半導体材料物性に依存  
(Si, GaN, SiC, GaAs etc)



半導体の電気特性評価が**重要**

電気特性評価 { 表面電位(KFM)  
キャリア密度分布(SCFM)

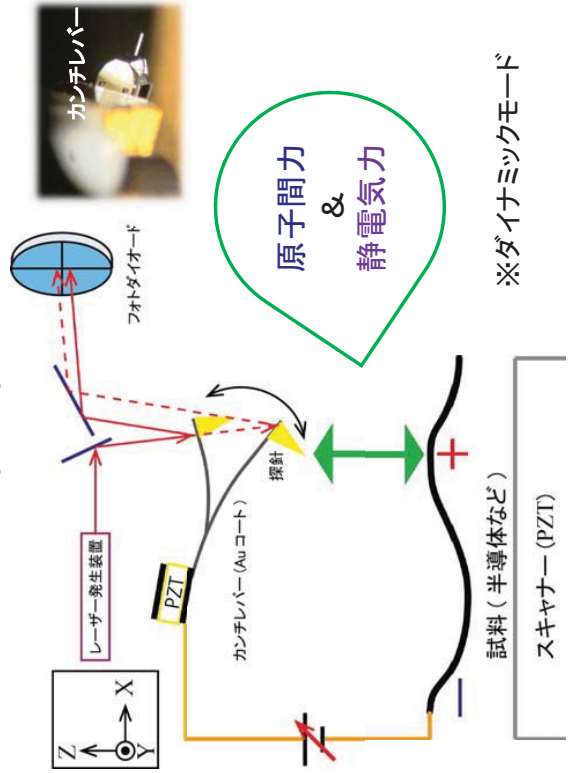
### 目的

デバイス性能向上 ↔ 結晶成長技術

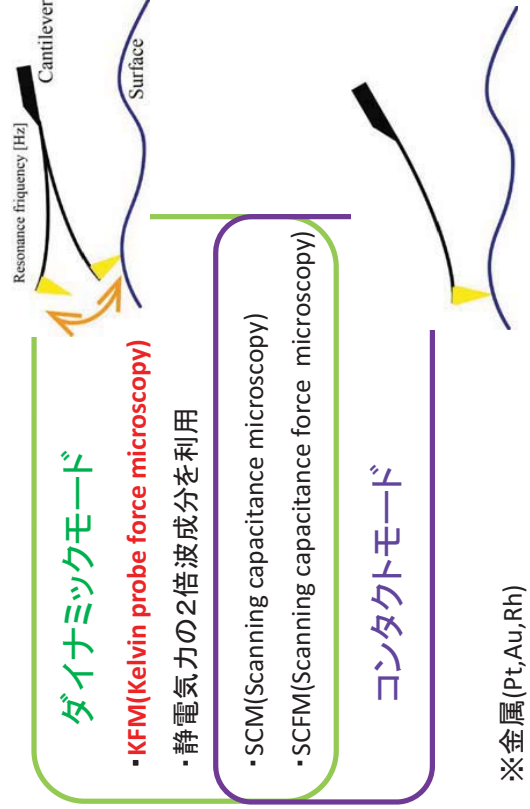


プローブ顕微鏡による**デバイス評価**

### 原子間力顕微鏡法 (AFM)with 金属コートレバー

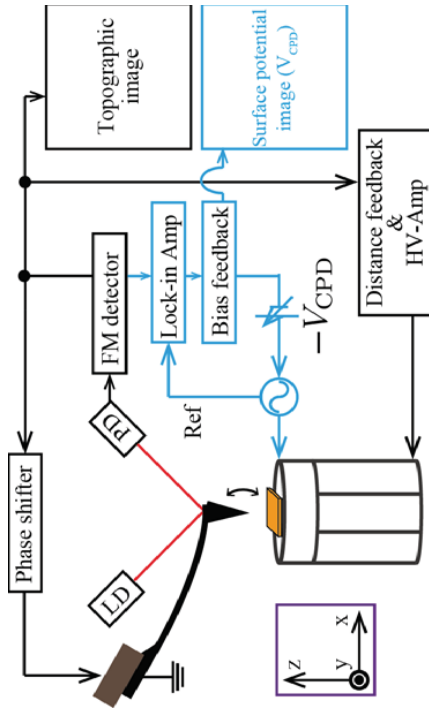


### 金属コートカンチレバーの利用

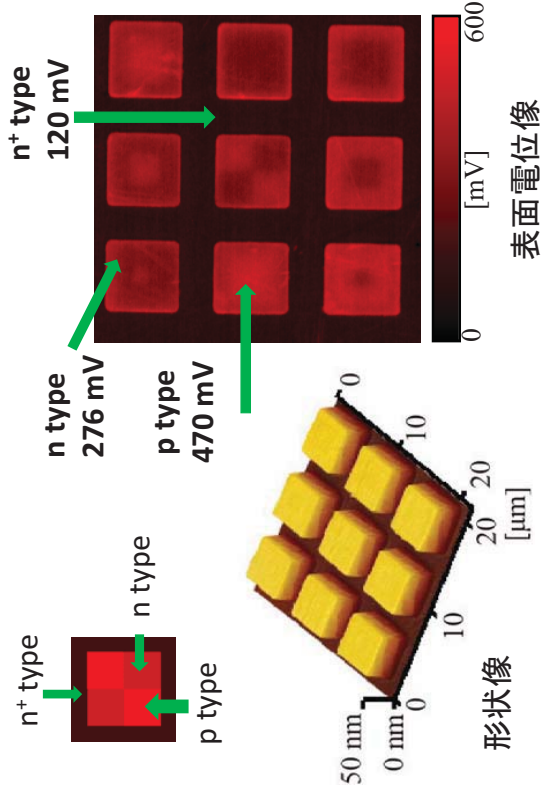


# ケルビンプローブ力顕微鏡 (Kelvin probe force microscopy)

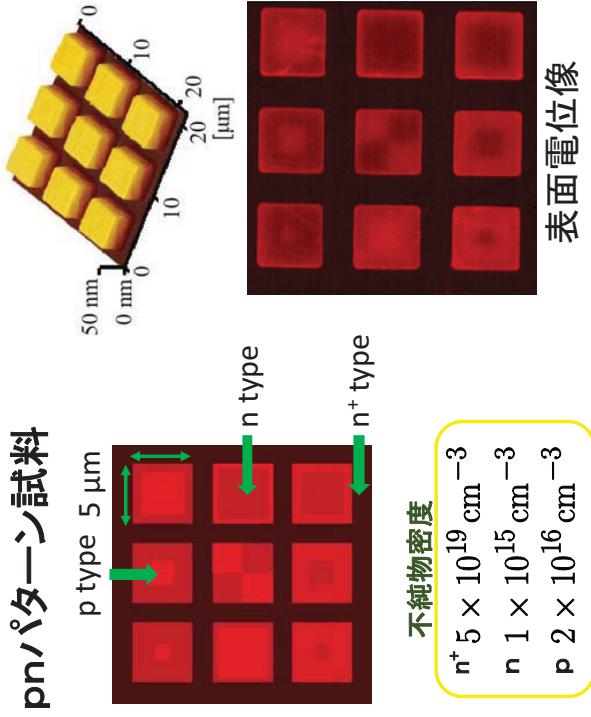
FM検出方式 探針—試料間の接触電位差( $V_{CPD}$ )を測定



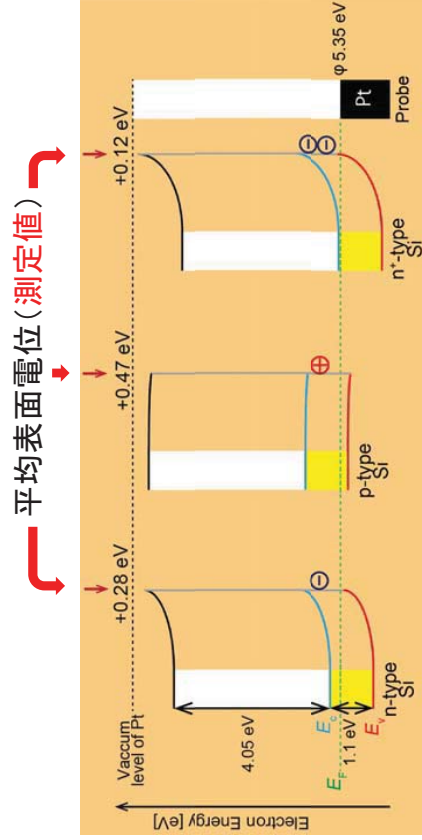
# pnパターン試料：FM-KFM測定結果



# pnパターン試料



# pnパターン試料のバンドベンディング

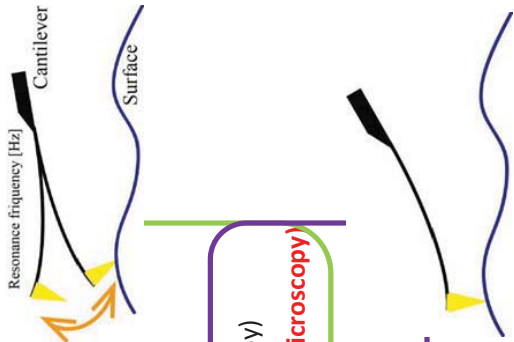


# 表面準位へ多数キャリアのトラップ

KFMではカンチレバーと試料との接触電位差を測定

## 金属コートカンチレバーの利用

### ダイナミックモード



- KFM (Kelvin probe force microscopy)
- 静電気力の2倍波成分を利用
- SCM (Scanning capacitance microscopy)
- **SCFM (Scanning capacitance force microscopy)**

### コンタクトモード



※金属 (Pt, Au, Rh)

## Scanning capacitance force microscopy<sup>(2)</sup> 走査型容量原子間力顕微鏡法(SCFM)

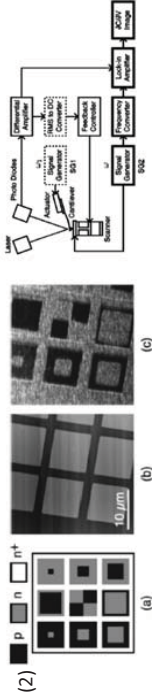
KFM (Kelvin probe force microscopy)

and

SCM (Scanning capacitance microscopy)

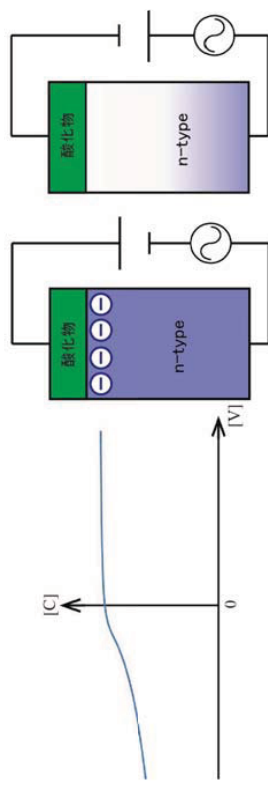
- KFM・・・探針-試料間に働く静電気力の利用
- SCM・・・C-V法による微分静電容量測定

## SCFM・・・静電気力を利用した微分容量検出法



(2) Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 14, 30 September 2002

## SCFMにより検出される微分容量イメージ



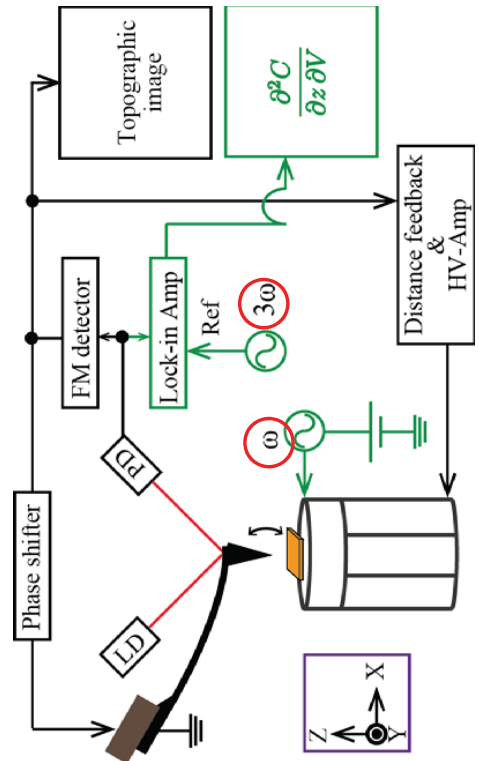
$$F_{3\omega} = \frac{1}{8} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z \partial V} (V_{dc}) V_{ac}^3 \cos(3\omega t)$$

電圧依存の微分容量

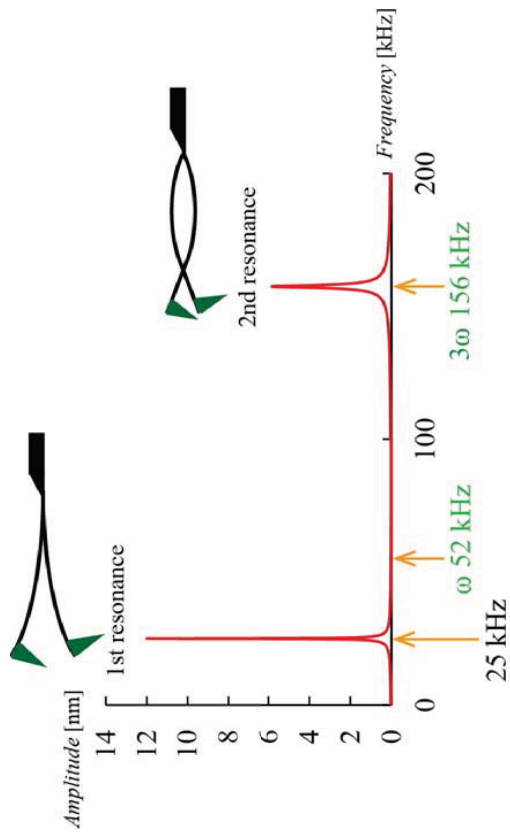
⇒ キャリア密度に応じた容量変化分

## SCFM 測定回路

振幅: キャリア密度, 位相: 極性 (p or n)

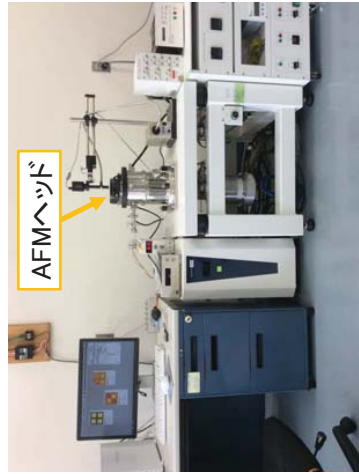


# カンチレバーの動作モード



使用装置@8号館5階(学内)

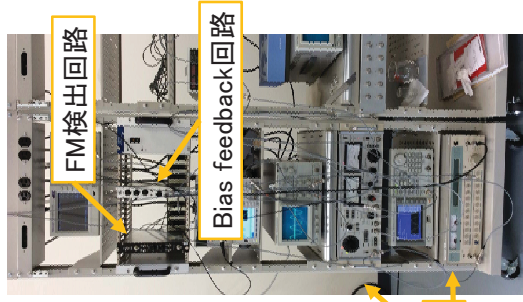
AFM 5300E(日立ハイテック社製)



真空環境  
温度可変

約  $10^{-5}$  Pa  
約 150 K ~ 570 K

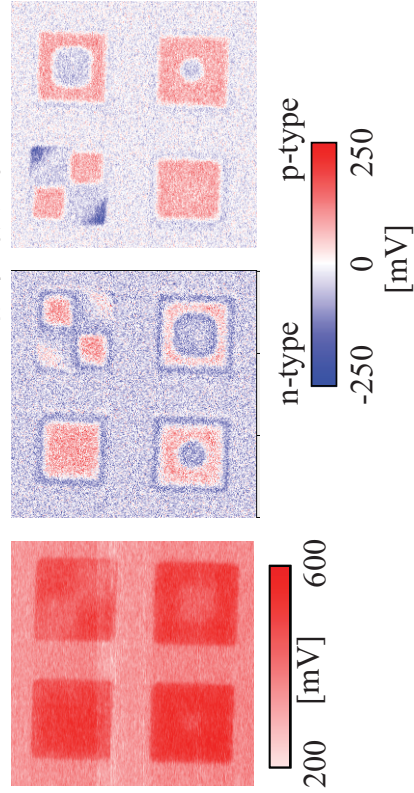
KFM/SCFM測定用装置



## KFM&SCFM結果(1)

測定範囲  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$   
真空圧力  $4.1 \times 10^{-5}$  Pa

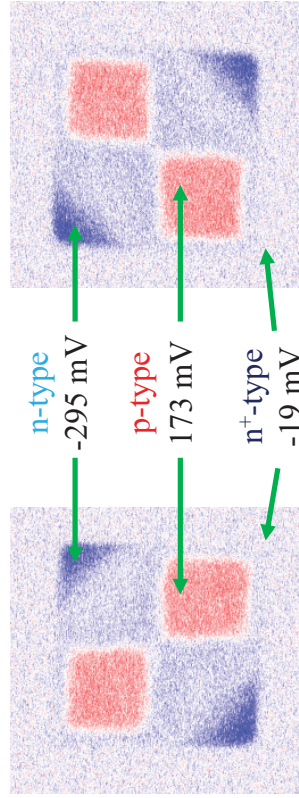
KFM結果(表面電位) SCFM結果(微分容量)



半導体の極性とキャリア密度に応じた信号を検出

## SCFM結果(2)

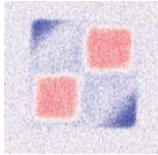
測定範囲  $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$



Lock-In Ampの「sensitivity」を変更 20 mV  $\leftrightarrow$  10 mV

## まとめ

- ・FM-KFM及びSCFMの構築
- ・pnパターン試料の電位分布の観察
- ・キャリア密度と極性に応じた二次元マッピング



---

## 今後の課題

- ・SCFMによるキャリア密度の定量評価
- ・デバイス評価用試料の作製と観測





# AFM探針プローブモデルにみられる振動現象への原子間力の影響

清水 邦康, 長尾 北斗

走査型プローブ顕微鏡は片持ち梁構造のプローブを観察対象の試料表面に接近させて局所的な物理量を計測する。例えば、原子間力顕微鏡(AFM)ではプローブ探針と試料間に働く原子間力を検出してナノスケールの解像化を実現させるため、ナノテクノロジー技術の発展に重要である。この装置の主要な部品である小さな片持ち梁構造のプローブ動作は、試料の計測や分析・評価等において重要な役割を果たすことから、その精密な動作解析が望まれている。

AFMの主要な動作方式として、プローブを機械励振することで振動させ、振動の周波数や振幅の変化を検出することで試料の表面形状等を計測するダイナミックモードが広く用いられる。このような場合のプローブの振動現象は、振動変位の周期的な振動とその鋭い共振特性等から、試料平面と垂直方向の変位量を変数とした1自由度の質量バネ系でモデル化することが検討されている。我々は、試料平面と探針間の原子間力をモデルに導入した力学モデルにおいて、プローブ探針の振動現象に原子間力が及ぼす影響について興味を持ち研究を進めている。

原子間力にレナードジョーンズポテンシャルを仮定して導出される力成分を1自由度力学モデルに設定すると、試料平面近傍ではその非線形効果が無視できなくなる。この状況を精査するために、非線形力学理論を利用した解析を試みる。本講演では、図1のようなAFMダイナミックモードの機械励振の振幅強度を徐々に強めていった場合に、プローブ探針が試料表面に接近することによる原子間力の影響についての解析結果を紹介する。特に、実験系での計測結果を視野に入れ、試料平面との非接触/周期的接触領域近傍において現れ始める2つの異なる周期振動モードに着目した結果(図2)について紹介します。

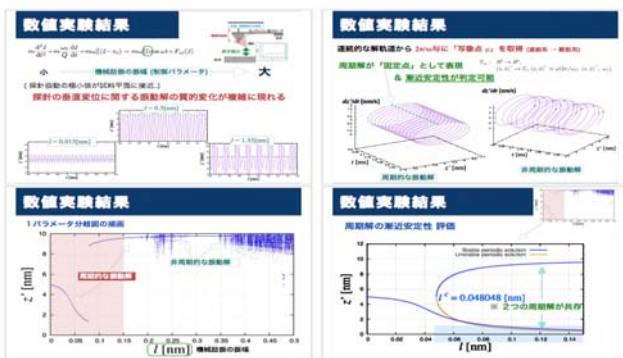


図1 機械励振の振幅強度による写像点の変化

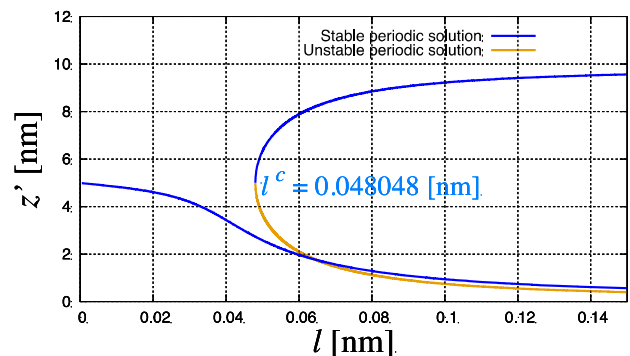


図2 2つの異なる周期振動の共存



# AFM探針プローブモデルにみられる 振動現象への原子間力の影響

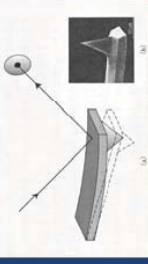
清水 邦康, 長尾 北斗

## 背景

### 走査型プローブ顕微鏡

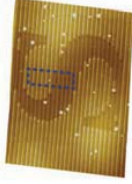
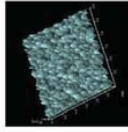
C. Kittel, Introduction to solid state physics

小さなプローブ (探針) を  
観察対象の表面に接近



⇒ 探針直下の局所的な量 (トンネル電流, 相互作用力, 等) を計測

電子デバイス等の「3次元ナノスケール計測・加工」を可能



水晶振動子電極部膜厚(80 μm)

AFMによるスクラッチ加工(10 μm)

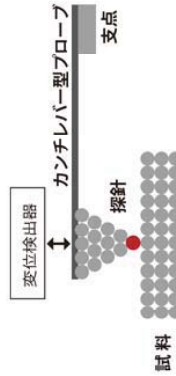
<http://www.hitachihiotech.com/jp/>

## 背景

### AFMの動作方式

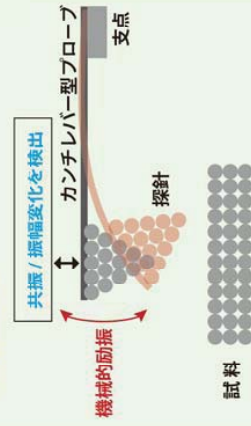
#### Static AFM

- ・ 接触方式



#### Dynamic AFM

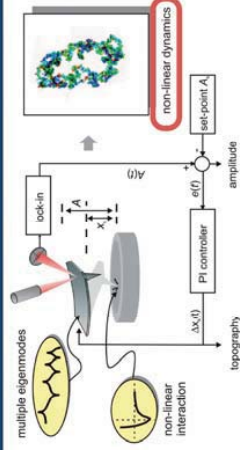
- ・ 周期的接触 (タッピング) 方式
- ・ 非接触方式



## 背景

### Dynamic AFM

プローブの機械振動は原子  
間力等の影響を受けて複雑  
(非線形問題)

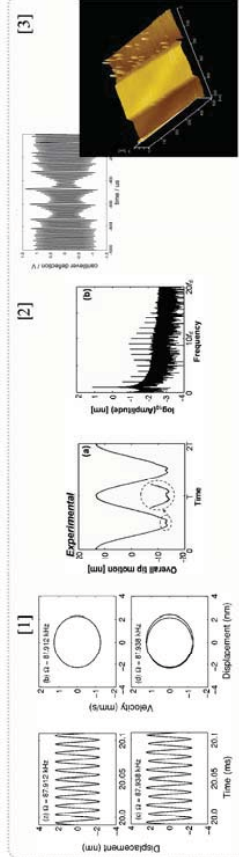


[1] S. I. Lee *et al.*, Phys. Rev. B, 66, 115409, 2002.

[2] X. Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett., 102, 060801, 2009.

[3] K. Yamasue *et al.*, Phys. Lett. A, 373, 35, 2009.

R. W. Shark, *MaterialToday*, 13, 9, 2010.



# 目的

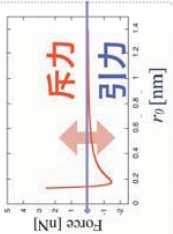
**対象** Dynamic AFM方式で動作する現実的な電気測定用シリコンカンチレバー (OMCL-AC204TM, Olympus) (R.F. 70kHz, 曲率半径 15nm.)

※ 探針と試料間の分散力を考慮 (レナード・ジョーンズポテンシャル)

無極性の中性原子間の相互作用

$$U_0(r_0) = 4\epsilon_{LJ} \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right\}$$

ポテンシャルエネルギー  $U_0$   
原子間距離  $r_0$



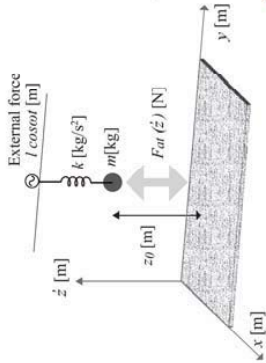
装置の高感度・高機能化、多機能化(複数特性の同時観察)へ向けて

(試料面垂直方向の)カンチレバーロープの運動モデルに現れる振動現象の原子間力の影響を精査

# 運動モデル

## 1 自由度力学系(質量ばね)モデル[4]

[4] Garcia and Ruben, Surf. Sci. Rep. 47, 2002.



$$m \frac{d^2(-z+z_0)}{dt^2} = -C \frac{d}{dt}(-z+z_0) - k(-z+z_0 + l \cos \omega t),$$

$$\rightarrow \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{C}{m} \frac{dz}{dt} + \frac{k}{m}(z-z_0) = \frac{kl}{m} \cos \omega t$$

$C[\text{kg s}^{-1}]$  は粘性比例係数

$$\omega_0^2 \equiv \frac{k}{m}, \quad Q \equiv \frac{m\omega_0}{C}$$

運動方程式

### 原子間力を考慮

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + m\omega_0^2(z-z_0) = m\omega_0^2 l \cos \omega t + F_{at}(z)$$

$m[\text{kg}]$  : カンチレバーの実効質量  $\approx 5.017 \times 10^{-12} [\text{kg}]$   
 $\omega_0[\text{rad/s}]$  : カンチレバーの共振角周波数  $\approx 2\pi \times 70 \times 10^3 [\text{rad/s}]$   
 $Q$  : 共振鋭さ係数  $\approx 1.602 \times 10^{-21} [J]$   
 $l[\text{m}]$  : 平衡状態における原子間距離  $\approx 0.25 \times 10^{-9} [\text{m}]$   
 $n_0[\text{m}^{-3}]$  : 試料表面の原子の数密度  $\approx 5.0 \times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$   
 $R[\text{m}]$  : 探針の曲率半径  $\approx 15 \times 10^{-9} [\text{m}]$

※ 探針を三角錐形状、および試料面を無限平面と仮定した場合のレナード・ジョーンズポテンシャルから導かれる原子間力

# 運動モデル

## 振動現象の解析

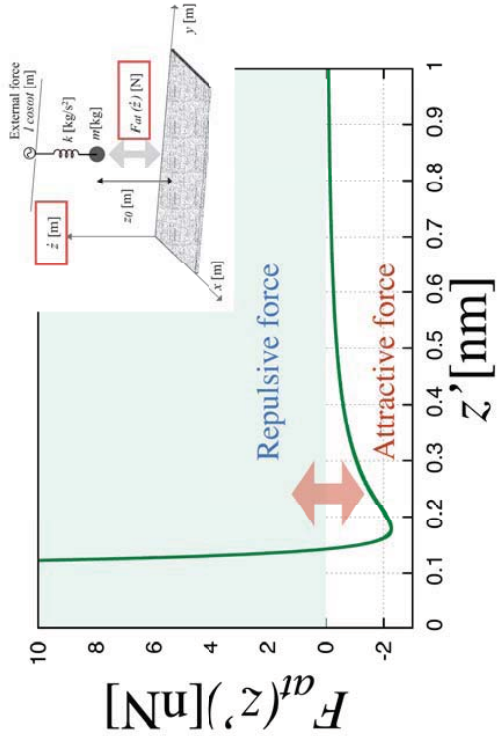
$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + m\omega_0^2(z-z_0) = m\omega_0^2 l \cos \omega t + F_{at}(z)$$

## 数値実験：パラメータ設定の参考値

- $m[\text{kg}]$  : カンチレバーの実効質量  $\approx 5.017 \times 10^{-12} [\text{kg}]$
- $\omega_0[\text{rad/s}]$  : カンチレバーの共振角周波数  $\approx 2\pi \times 70 \times 10^3 [\text{rad/s}]$
- $\epsilon_{LJ}$  : 凝集エネルギー  $\approx 1.602 \times 10^{-21} [J]$
- $\sigma[\text{m}]$  : 平衡状態における原子間距離  $\approx 0.25 \times 10^{-9} [\text{m}]$
- $n_0[\text{m}^{-3}]$  : 試料表面の原子の数密度  $\approx 5.0 \times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$
- $R[\text{m}]$  : 探針の曲率半径  $\approx 15 \times 10^{-9} [\text{m}]$

- ・ 試料面, カンチレバーと共に「シリコン」素材
- ・ 電気測定用シリコンカンチレバー(OMCL-AC204TM, Olympus)

# 運動モデル





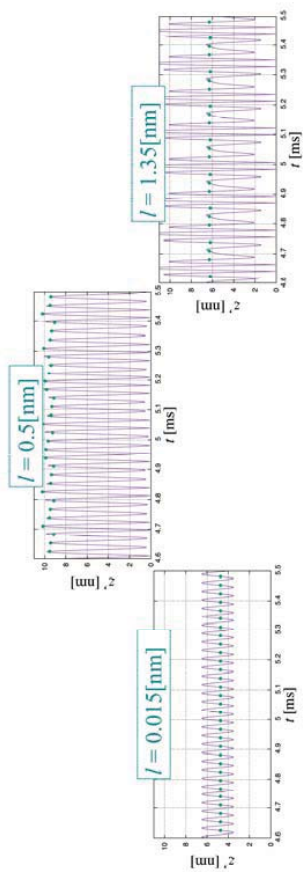
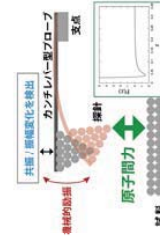
# 数値実験結果

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + m \frac{dz}{dt} + m \omega_0^2 (z - z_0) = m \omega_0^2 l \cos \omega t + F_{at}(z)$$

小  $\longleftarrow$  機械励振の振幅 (制御パラメータ)  $\longrightarrow$  大

( 探針振動の極小値が試料平面に接近..)

探針の垂直変位に関する振動解の質的变化が複雑に現れる



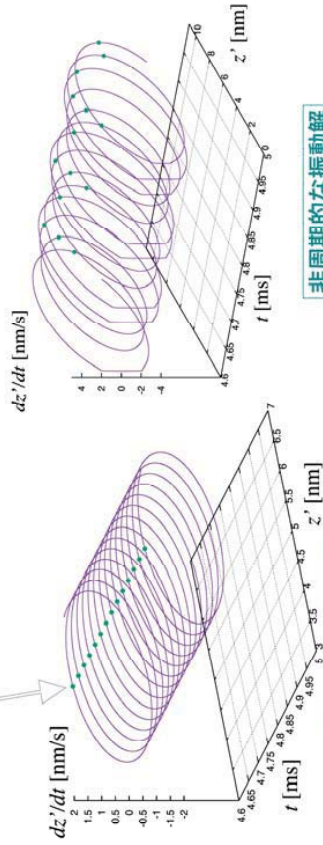
# 数値実験結果

連続的な解軌道から  $2\pi/\omega$ 毎に「写像点  $\varphi$ 」を取得 (連続系  $\rightarrow$  離散系)

周期解が「固定点」として表現

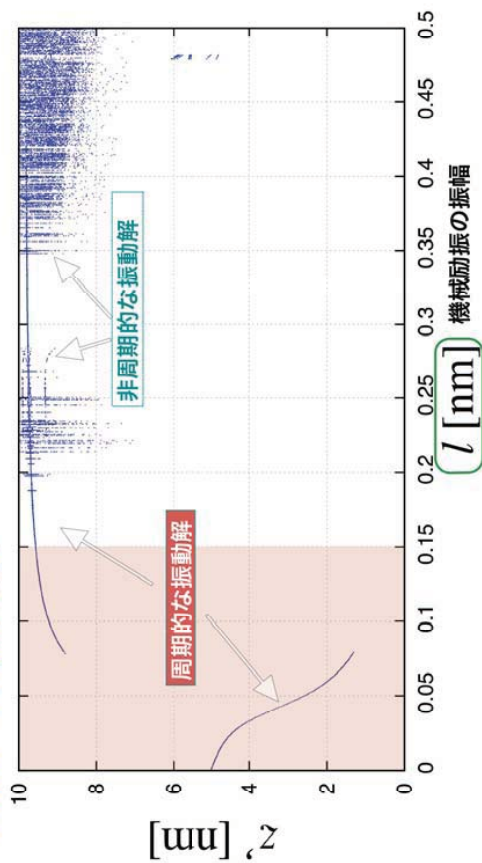
& 漸近安定性が判定可能

$$T_{\omega_1}: R^2 \rightarrow R^2, (z, \dot{z})^T \mapsto T_{\omega_1}(z, \dot{z})^T \equiv \varphi(2\pi/\omega_1; (z, \dot{z})^T, \omega_1)$$



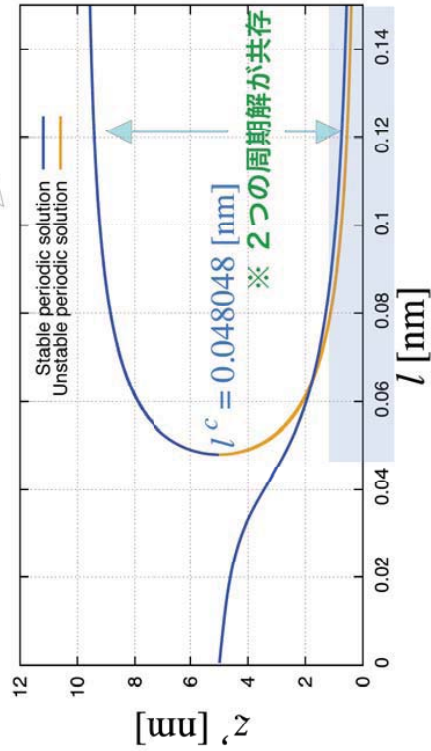
# 数値実験結果

1パラメータ分岐図の描画



# 数値実験結果

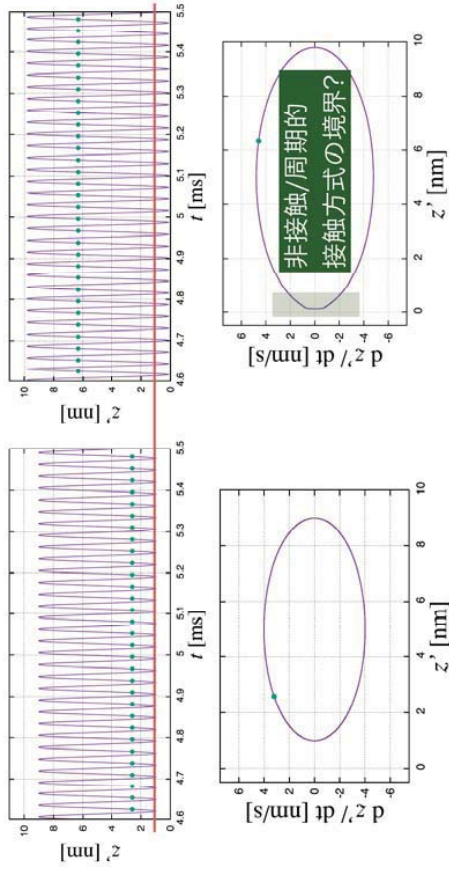
周期解の漸近安定性 評価



# 数値実験結果

$l = 0.05$  [nm]

共存する周期解の振幅の大きさに差異

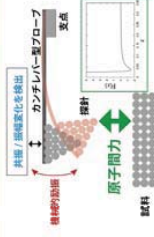


# 今後の予定

- ・ (周期的接触方式と非接触方式の境界部分に) 共存する2つの周期解が AFM解像度を与える影響の調査 ⇨ 実験系との比較
- ・ パラメータ空間における周期的接触方式と非接触方式の領域判定
- ・ カンチレバー固有周波数近傍における振動現象解析

# まとめ

(Dynamic AFM方式でのカンチレバープローブを対象)



試料と探針の間の原子間力を考慮した運動モデル

運動モデルにみられる振動現象への原子間力の影響を精査

- ・ 1パラメータ分岐図の描画
- ・ 非接触/周期的接触方式の境界領域で2つの異なる周期解が共存
- ・ 2つの周期解(固定点)の安定性を評価