スリット・プローブを用いた赤外ニア・フィールド顕微分光法

河田 聡*・高岡 秀行**・古川 祐光*

*大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 吹田市山田丘2-1 (〒565)

**現在オリンパス光学工業(株) 東京都八王子市石川町2951 (〒192)

(1995年12月12日 受理)

Infrared Near-field Micro-spectroscopy Using a Scanning Slit Probe

Satoshi KAWATA*, Hideyuki TAKAOKA**, and Hiromitsu FURUKAWA*

*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Yamadaoka, Suita 565

**Now at Olympus Optical Co., Ltd. 2951, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo, 192

(Received December 12, 1995)

We developed a near-field scanning optical microscope (NSOM) giving infrared spectra in an area smaller than the diffraction limit of the infrared light. The developed NSOM features a probe which is equipped with a slit aperture to improve the efficiency in collecting the near-field light. The illumination light is generated with a Michelson interferometer as an interference light and the transmission spectrum of sample at the local position is given through the slit of probe. The experimental results with a test chart and a two-layered film show that the spatial resolution of the IR-NSOM developed depends only on the slit width and not on the wavelength of the illumination light. The spatial resolution of the microscope has been numerically analyzed with finite-difference time-domain (FD-TD) method.

1. はじめに—赤外顕微分光法における ニアフィールド光学顕微鏡

赤外分光分析の分野において、顕微分光法は最近の最大の関心事であり成果でもある。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、フーリエ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 μm と長いと、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。

そこで我々は、これまで、ニアフィールド走査光学顕微鏡 (NSOM) の原理を用いた赤外顕微分光装置の開発を進めてきた¹⁻⁴⁾。しかしながら、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うこと
- 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、実用化には厳しさばかりが目立ってしまう。上記の問題点を緩和するため、我々はこれまで

- 1) レーザー光源を使った NSOM¹⁾および
- 2) 全反射プリズムを用いた ATR による NSOM^{2,3)}

を提案し、試作してきた。それらにおいては、適当な成果を収めたものの、1)は波長が固定されること、2)はプリズムの屈折率 (Ge で $n=4$) によって分解が制限されることによって、それぞれ限界が見られた。

そこで、本研究では NSOM の原点に戻り、微小開口プローブを使った NSOM を用いて、上記の明るさの欠点を解消する方法を検討し、実際に装置を試作し、実験を行った。

2. スリット・プローブ

具体的なアイデアとしては、微小開口として、ピンホールのような円形開口の代わりに、金属コートされた誘電体プローブの先端に、1次元方向に延びた開口を持つスリットを設ける。これにより、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。このままでは一般のサンプルには応用できないが、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、最も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。

2次元的に超解像を得るためには、Fig. 1 に示すように1次元走査した後、角度を変えて1次元走査する。この操作を繰り返すことによって得られる、多数の線積分データに対して、ラドン変換を施し、2次元像を再構成する。X線CTの原理と同じである。この時、プローブの偏光特性を考慮する必要がある。これについては、後述する。

3. 試作プローブと試作システム

プローブとして用いる赤外材料（誘電体）には、Table 1 のような各種の結晶が考えられるが、波長域、可視透過性（光学調整のため）、非潮解性などから、セレン化亜鉛 (ZnSe) を採用した。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300 nm コートした。赤外域に

Fig. 1 Principle of 2D imaging with a slit-probe NSOM.

Table 1 Infrared materials for NSOM probe

Material	Transmission region (visible)		Solubility	Virulency
ZnSe	0.48~21.8 μm	(○)	insoluble	poison
ZnS	0.4 ~14.7 μm	(○)	insoluble	poison
KBr	0.23~40 μm	(○)	soluble	none
MgF ₂	0.11~ 7.5 μm	(○)	slightly soluble	none
Ge	1.8 ~23 μm	(×)	insoluble	none
Al ₂ O ₃	0.17~ 6.5 μm	(○)	insoluble	none

Table 2 Complex refractive index and skin depth of gold in visible and infrared regions

Wavelength (μm)	n	k	Skin depth (nm)
0.4	1.522	1.75	18.19
0.5	0.815	1.70	23.41
0.6	0.175	3.10	15.40
3.0	1.97	19.04	12.54
5.0	4.39	28.47	13.98
10.0	15.91	53.43	14.89
14.0	26.54	68.58	16.25

おける金の光学定数と表皮厚さは、Table 2 に示す。

Fig. 2 は、実際に作製したプローブの写真とその寸法を示す。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

Fig. 2 Dimensions and a photograph of a ZnSe probe used for IR-NSOM spectroscopy.

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 Fig. 3 に示すように、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. 4 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 $1\mu\text{m}$ であり、長さは約 $70\mu\text{m}$ である。

Fig. 5 は、試作した赤外 NSOM の全体のシステム構成である。これは、赤外フーリエ分光器（堀場製作所 FT520）を改造したものである。Michelson 干渉計から出た光は、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 $1\mu\text{m}$ 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、

Fig. 3 Schematic of slit fabrication on metal-coated probe.

Fig. 4 Microscopic image of a slit ($1\mu\text{m} \times 70\mu\text{m}$).

Fig. 5 System diagram of the developed IR-NSOM.

検出される。出力信号はコンピュータによってフーリエ変換され、スペクトルが与えられる。

4. 実験結果

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、 BaF_2 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 $2\mu\text{m}$ のものを使用した。Fig. 6(a) がプローブ走査による結果であり、Fig. 6(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. 6(a) では $2.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ にわたって、ほぼ同じ幅 ($2\mu\text{m}$) のエッジレスパルスが得られている。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. 6(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、スリット幅約 $2\mu\text{m}$ とカセグレン対物による回折スポット ($\sim \lambda$) 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 層フィルムをマイクロームで厚み $10\mu\text{m}$ に切断することによって作製した。Fig. 7(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、 $\lambda = 5.7\mu\text{m}$ (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、 $\lambda = 5.7\mu\text{m}$ の空間分布を求めた。Fig. 8 がその空間分布測定結果であり、2 つのフィルム間に約 $1.4\mu\text{m}$ 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 $1\mu\text{m}$ であった。波長 $5.7\mu\text{m}$ に対して明らかに超解像が得られていることが分かる。

5. 考察—偏光解析と超解像性

一般的な 2 次元構造を持つ試料に対して画像を得るためには、先に述べたように CT 的ラドン変換テクニックを

Fig. 6 (a) Edge responses of the developed NSOM with a slit probe, the sample was gold thin film coated in the half part of a BaF_2 substrate. (b) The same as (a) but measured without a slit probe.

使うことになる。このとき、問題となるのはプローブの偏光特性である。1次元ワイヤグリッドが赤外の偏光子として使われるように、1本のスリットもそれに直交する方向への電場の伝達が支配的であることが予想される。そこで、入射場の偏光に対するスリットの射出側の電場を有限

差分時間領域法⁵⁾ (FDTD: Finite Difference Time Domain Method) で求めた。Fig. 9(a)は、TE波(p偏光)を入射波としたときのスリットによる回折場(電場強度分布)である。実験データに合わせて、スリットの周りの金属は金(屈折率 $4.97+35.9i$ (波長 $6\mu\text{m}$), 厚さ 300nm)

Fig. 7 Transmittance spectra of two-layer film composed of polypropylene and epoxy resin. (a) The spectrum of the part of polypropylene, and (b) that of epoxy resin, respectively.

Fig. 8 Spatial distribution of two-layer film at the edge, reconstructed with the transmittance at $\lambda=5.7 \mu\text{m}$.

とし、入射波を $6 \mu\text{m}$ 、スリット開口を 0.2λ ($1.2 \mu\text{m}$) とした。TE 波がスリットで回折すると、金属スクリーンに平行な成分 E_x (x 成分) と垂直な成分 E_z (z 成分) を得る。それぞれの電場分布を Fig. 9(b) と (c) とに示す。x 成分は境界条件よりスリットの開口幅以内で、z 方向に局在場を形成するのにに対し、z 成分は、金属スクリーンに垂直な成分であるので開口の外に場を有している。しかし、合成された強度 (Fig. 9(a)) は、ほぼスリット幅程度の部分が支配的であり、波長よりは十分小さな広がりである。x 成分の強度は z 成分の 2 倍程度である。

Fig. 9(d) は、TM 波 (s 偏光) に対する回折場である。

局在スポットは開口幅以内に存在するが、その強度は TE 波の $1/14$ であり、(d) ではほとんどその分布は見られない。したがって、スリットによる回折場はほぼ p 偏光入射のみが作り、それは p 偏光化していると言える。

Fig. 9 Computer-simulation results of near-field electric intensity distribution (log-contour plot) near the slit (width = $1.2 \mu\text{m}$, thickness = $0.3 \mu\text{m}$), illuminated by a plane wave of $\lambda = 6 \mu\text{m}$. (a) Intensity distribution $|E|^2$ for p-polarized incident light, (b) component $|E_x|^2$ of (a) in parallel to the polarization of incident light, (c) polarization-rotated component $|E_z|^2$ of (a), and (d) Intensity distribution $|E|^2$ for s-polarized incident light.

Fig. 10 Computer-simulation result of scanned image of the edge, corresponding to the experimental result of Fig. 8.

結論として、プローブの偏光特性は極めて顕著である。ゆえに、試料自身が特に偏光依存性を持たない限り、自然偏光の光源（赤外の場合には熱源が光源として用いられるので、自然偏光である。）を用いれば、CT テクニックを用いて二次元再構成が実現できると考えられる。

さて、Fig. 8 の実験において、試料の厚みは $10 \mu\text{m}$ であった。 $10 \mu\text{m}$ の厚みにおいて吸収される領域はスポットの広がりでもって積分化されるはずであるのに、実験結果では $1.4 \mu\text{m}$ の分解能が得られている。これは、試料の表面においてのみ、スリットプローブとの強い相互作用（多重反射による吸収増感）があるため、プローブ近くだけの分解能が支配的になっているためではないかと考えている。 Fig. 8 の実験系をモデルとして、FDTD 法でシミュレーションして、分解能を評価した結果を Fig. 10 に示す。試料の厚みが $10 \mu\text{m}$ あるにも関わらず、計算によっても、開口径程度の分解能が得られている。

最後に、スリット形のプローブとしては、スリット開口に限らず、ウエッジ形状を持つ金属による散乱型プローブも考えられる。散乱型プローブは、これまでに我々が STM 併用金属針⁶⁻⁸⁾やレーザートラップされた微小球⁹⁾を提案してきているが、とくに赤外域では、金属はより金属性を高く持ち散乱光率が高いので、赤外 NSOM に対して有用なプローブとなるのではないかと考えている。

謝 辞

装置等、実験施設の提供ならびに研究に関してご協力を頂きました(株)堀場製作所、右近寿一郎氏、山口哲司氏に感謝いたします。サンプルに関してご協力を頂きました出光石油化学(株)の西岡利勝氏と(株)東レリサーチセンターの石田英之氏に、お礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Nakano and S. Kawata: *Optik* **94**, 159 (1993).
- 2) 中野隆志, 河田 聡: *分光研究* **41**, 377 (1992).

- 3) T. Nakano and S. Kawata: Scanning **16**, 368 (1994).
- 4) 河田 聡：光学 **21**, 766 (1992).
- 5) T. A. Tumolillo and J. P. Wondra: IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-24**, 2449 (1977).
- 6) Y. Inouye and S. Kawata: Opt. Lett. **19**, 159 (1994).
- 7) S. Kawata and Y. Inouye: Ultramicroscopy **57**, 313 (1995).
- 8) Y. Inouye and S. Kawata: J. Microsc. **178**, 14 (1995).
- 9) S. Kawata, Y. Inouye, and T. Sugiura: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1725 (1994).