

## 「熱励起エバネッセント波を介したナノスケール熱分光法の開拓」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：梶原 優介

## 1. 研究のねらい

物質表面は、伝導電子や格子振動などの「熱揺らぎ」に起因する、強力なエバネッセント電磁波によって覆われている。この熱励起エバネッセント波については理論解析が進んでおり、強力なエネルギーが表面から 100 nm 程度まで存在すること、主要スペクトルが THz 帯(特に波長  $\lambda$ : 8~16  $\mu\text{m}$ )に存在することが分かっている。熱励起エバネッセント波を空間的に高分解能で計測可能であれば、「ナノスケールの熱分布」を計測できることになる。熱励起エバネッセント波の検出を実現するため、研究者は以前超高感度の THz 検出器 CSIP(Charge Sensitive Infrared Phototransistor)、共焦点光学系、およびプローブ顕微鏡を導入し、パッシブ型近接場顕微鏡(SNOM: Scanning Near-field Optical Microscope)を構築している。パッシブ近接場検出においては、先端径 20 nm 程度の近接場探針を測定対象の 10 nm 以下まで近づけ、探針先端でエバネッセント波を散乱させ、低温部(4.2 K)の検出器 CSIP で検出する。外部照射光は使わない(パッシブ計測)。

熱励起エバネッセント波の信号要因は熱揺らぎであるため、ナノスケールで温度分布を可視化できる。しかし本技術は、熱輸送が検出できない、分光測定ができない、という非常に大きな課題を残している。そこで本研究では、「近接場探針を 2 つ導入することによって探針間の熱輸送測定を実現すること」「回折格子を利用した分光光学系を低温受光光学系(4.2 K)に構築し、パッシブ近接場分光を実現すること」により、ナノスケールの熱・熱輸送の分光技術を実現することを主目的とする。近接場分光技術が確立すれば、パッシブ近接場検出の指導原理を解明するとともに、熱スペクトル解析技術が確立できる。加えて、微細デバイス回路のエネルギー散逸解析技術をナノ分解能で確立するとともに、2 探針測定によるナノスケール熱伝導測定を実現する。目的の達成のため、以下の具体的な研究課題を設定する。

## •2 探針 AFM の構築と 2 点同時近接場測定技術の確立

2 探針 AFM を構築して SNOM に導入し、2 探針による同時近接場測定を実現する

## •近接場分光光学系の設計と構築

パッシブ SNOM の低温光学系部分に回折格子型分光光学系を設計・構築する

## •ナノスケール熱分光の実現

分光光学系を使用して近接場分光計測を実現する。目標空間分解能は 10 nm 以下である

## •誘電体スペクトル解析と近接場検出指導原理の解明

対象とする波長帯において表面フォノン共鳴を持つ誘電体上の熱励起エバネッセント計測から、近接場検出指導原理を解明する

## •微細デバイス回路のナノスケール熱伝導分析

2 探針 SNOM により集積回路等のナノスケールの熱伝導分析を実現する

## 2. 研究成果

## (1)概要

本研究の主目的は、熱励起エバネッセント波を分光検出することによるナノスケール熱分光技術を確立することである。まず2探針が独立してAFM駆動し、かつ探針同士の衝突が回避できるアルゴリズムを組み込んだデュアルAFMシステムを構築し、近接場光学系に組み込むことにより2探針による同時近接場測定を実現した。探針同士の距離は100 nm以下まで接近可能であり、信号を独立して検出可能である。2探針測定の一環としてSiO<sub>2</sub>基板上にNiCrヒータを持ち、またヒータから少し離れた場所に熱伝導領域(NiCr)を持つシンプルな加熱試料を作製し、熱伝導領域において6.5 μmの距離で2探針を試料に近接させて熱流束の測定に成功している。次にナノスケール熱分光の実現に向けて、パッシブ近接場顕微鏡の低温環境内(4.2 K)にレンズ系、回折格子、駆動系をすべて導入した分光光学系を設計・構築した。ブレード型の最適回折格子構造をピッチ15.5 μm、ブレード角17°と決定し、超精密切削にて作製している。回折格子材料は当初Alを採用したが、酸化の影響が大きいため2021年度からはCuを導入しており、分光光学系のミラーレス化と併せて研究期間中にS/Nが3倍以上向上している。近接場分光測定においては、まず14-15 μmの波長においてSiC/Au試料上の熱励起エバネッセント波スペクトルの検出に成功した。空間分解能は50 nm以下である。空間分解能10 nmに向けてタンゲステン探針の2段階研磨法やCNT探針を導入し、研究期間内での達成を目指している。最後に、検出波長近傍に表面フォノン共鳴を持つ誘電体(GaN、AlN)およびAu表面の熱励起エバネッセント波を、0次光(14-15 μm)、1次光(14、14.5、15 μm)で検出した。14 μm近傍で表面フォノン共鳴を持つGaNは、信号が小さいものの減衰距離が非常に長いという特徴的な信号を示した。本結果を考慮し、探針先端における有効分極領域が非常に狭いこと、また探針先端径よりも小さな熱揺らぎのモードが探針先端の熱揺らぎで打ち消されることを考慮して探針の有効分極率を算出すると、実験結果と程よく一致することが見出された。加えて、GaNの特徴的な信号は、表面フォノンポラリトンの寄与が支配的である可能性が高いことも分かった。以上のように、研究の狙いとして定めた研究課題は、研究期間終了までに行う実験を一部残すもののほぼ達成されており、一部では当初期待した以上の成果が得られている。

## (2)詳細

### ○研究テーマ1:2探針AFMの構築と2点同時近接場測定技術の確立 \*達成度:100%

図1(a)に示す2つの独立したAFM駆動システムを構築し、近接場光学系に組み込んだ。2探針はそれぞれ共振周波数約32 kHzの水晶振動子に取り付け、シアフォース制御によって探針-試料間の距離をnmオーダー制御している。2探針の衝突・干渉を避けるため、探針近接時の水晶振動子の共振周波数シフトを利用した衝突回避アルゴリズムを導入した。AFMを駆動しつつ探針同士の衝突実験を行ったところ、探針同士の距離が100 nm以下まで接近できることを確認している。次に構築したAFMシステムを利用して、2探針を同時に駆動しながら近接場信号検出実験を行った。信号検出の際、2探針を異なる周波数で縦振動させることによって独立した信号変調を行い、検出信号を復調することによって各探針からの信号を分離できる。

まず、各探針から熱励起エバネッセント波が確実に検出されているかどうかを確認するため、探針間距離を500 nmに設定し、各探針を同時にAu試料表面から離していきながら、基本変調周波数で信号復調して検出される近接場信号を記録した。検出波長は14~15 μmである。結果を図1(b)に示す。各探針からの近接場信号が基本変調周波数において表面から30 nmで減衰している

ことから、確実に熱励起エバネッセント波を検出していることが確認できる。加えて、SiO<sub>2</sub> 基板の上に Au を蒸着した試料において探針同士の距離を 400 nm の状態で独立して駆動し、2 探針同時スキャン時における熱励起エバネッセント波計測も問題なく成功している[代表論文1]。以上のように、sub- $\mu\text{m}$  離れた2探針から独立して熱励起エバネッセント波を検出可能な測定技術が確立できているため、達成度は 100%とした。

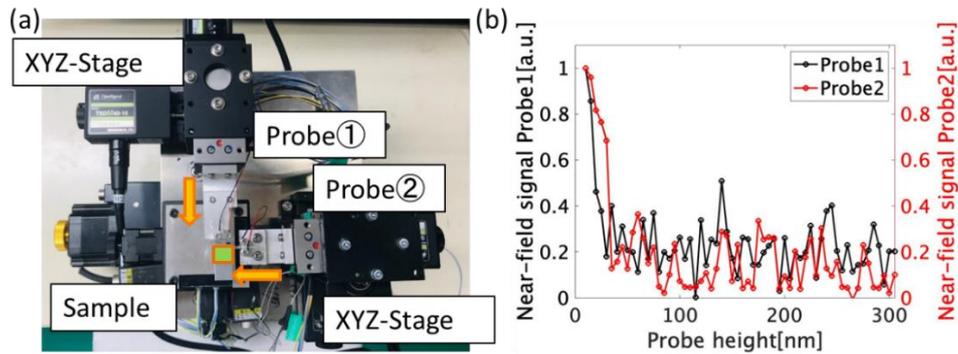


図 1(a) デュアルプローブ AFM システム (b) 各探針による検出信号の距離依存性

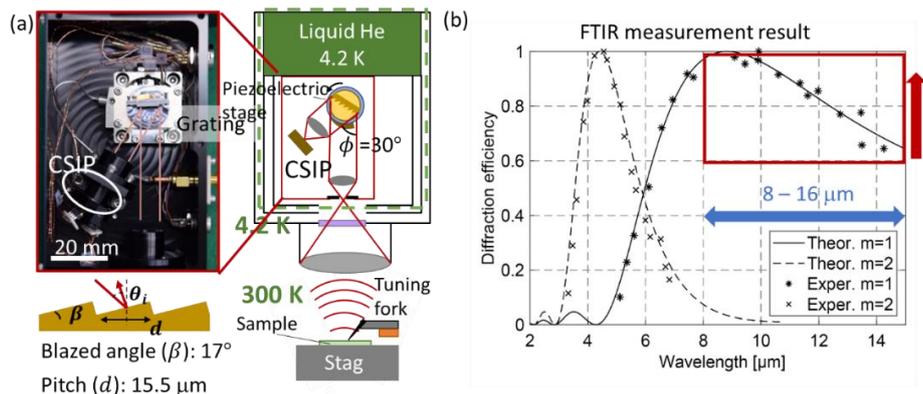


図 2(a) 構築した分光光学系の写真と概念図 (b)FTIR 測定による回折効率測定結果

○研究テーマ2: 近接場分光光学系の設計と構築 \*達成度: 100%

低温環境内(4.2 K)にレンズ系、回折格子、駆動系をすべて導入する必要があることを考慮し、設計・構築した分光光学系の概念図と写真を図 2(a)に示す。回折格子の回転角は、キャパシタンスエンコーダによって高精度で制御できる。設計当初は回折格子とリレーレンズの間に Al ミラーを導入していたが、反射時のロス除去するため、2021 年度にミラーレス型に変更している。回折格子は回折効率の高いブレード型を採用した。スカラー回折理論により、最適回折格子構造をピッチ 15.5  $\mu\text{m}$ 、ブレード角 17°と決定し、超精密切削により作製した。材料は当初 Al を採用したが、酸化の影響が大きいため 2021 年度からは Cu を導入している。ミラーレス化、Cu 導入により最初の構築分光系から S/N は3倍以上向上している。フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)中に分光機能評価光学系を構築し、スペクトル評価実験を行った結果を図 2(b)に示す。設計どおり、測定予定波長 8~15  $\mu\text{m}$  において 60%以上の回折効率が得られた。当該波長範囲において二次回折光の成分はほぼゼロである。以上のように、要求仕様どおりの分光光学系が構築できており、達成度は 100%とした。

### ○研究テーマ3: ナノスケール熱分光の実現 \*達成度: 90%

当初導入を予定していた3色CSIP検出器(波長: 8–15 μm)が、感度が不十分かつ色収差の影響が大きかったため、高感度の単色CSIP(14.5±0.8 μm、11±1 μm)を導入した。構築した分光光学系を使用し、SiC/Au試料上の熱平衡状態(300 K)における熱励起エバネッセント波分光検出実験を行った結果を図3に示す。測定波長を14–15 μmのあいだで変更していき、SiC表面の信号をAu表面の信号で除した結果である。何れの波長でも常温のSiC、Au上から熱励起エバネッセント波起因の近接場信号が取得できており、空間分解能は50 nm以下であった。本結果はSiC、Auの各波長における表面波の電磁エネルギー密度(LDOSを揺動散逸定理から算出した信号比と定性的には一致しているが、定量的に多少の乖離がある。この乖離については、テーマ4に示すように探針先端の分極率が影響している。熱平衡状態におけるパッシブ近接場信号取得は前例がなく、本計測手法の標準計測法化に向けた非常に重要な一歩である。

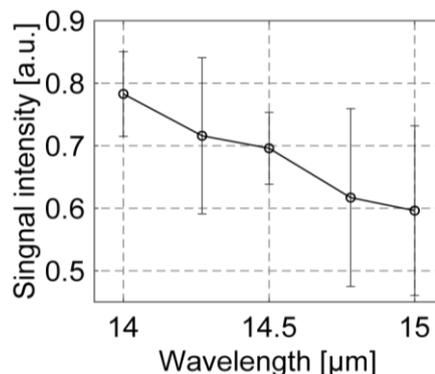


図3 SiC/Auの近接場信号比

加えて、空間分解能(先端径に依存)を10 nm以下まで向上させるため先鋭探針を2方法にて作製した。1つはタングステン探針のAC/DC2段階電解研磨法による粗研磨/微細研磨であり、歩留まりが悪いものの先端径10 nm以下の先鋭探針の作製に成功した[その他の成果1]。しかしAFM分解能10 nm以下を達成したものの近接場計測の空間分解能は数10 nmに留まっている。また、東京理科大学・入田博士の協力を受け、SEM内でタングステン探針先端にカーボンナノチューブ(CNT)を付着させたCNTプローブの作製に成功した。しかしCNT付着部の強度が低いいため、現在のところCNT探針での近接場信号取得には至っていない。ナノスケール熱分光は実現したが、空間分解能が10 nm以下まで達していないため、達成度は90%としている。

### ○研究テーマ4: 誘電体スペクトル解析と近接場検出指導原理の解明 \*達成度: 100%

検出波長近傍に表面フォノン共鳴を持つ誘電体(GaN、AlN)およびAu表面の熱励起エバネッセント波を、14–15 μmのCSIP検出器を用いて0次光、1次光(14、14.5、15 μm)で検出した。例として、AuおよびGaNにおける近接場信号(0次光)の距離依存性を図4に示す。検出波長において表面フォノン共鳴を持つGaNは電磁エネルギー密度(LDOS)がAuよりも遥かに大きいため、Auよりも高い強度の近接場信号取得が予測されたが、図5(b)に示すように信号強度はGaN < Auであり、かつ距離依存性が途中でピークを迎えるなど非常に特徴的なふるまいを見せた。得られる信号強度はLDOSとボーズ分布(温度に依存)、および探針先端の有効分極率の掛け合わせとなるため、有効分極率について精査に理論を解析した。

試料表面近傍に探針を近づけると、熱励起エバネッセント波により探針先端にダイポールが生じ、その影響で試料表面近傍にもミラーダイポールが生じる。ミラーダイポールによって探針先端のダイポールが増幅され、Maxwell方程式に従って電磁波が散乱されるが、表面ですぐに減衰する熱励起エバネッセント波を検出するため、探針先端における有効分極領域は非常に狭いと考えられる。

それを考慮すると有効分極率は $\alpha^{eff} = \frac{\alpha(1+\beta)}{1 - \frac{\alpha\beta}{16\pi h^3}}$ と求められる。ただし $\alpha$ 、 $\beta$ は探針、試料にお

ける双極子モーメントの係数(誘電率で決まる)、 $h$  はプランク定数である。加えて、探針先端径よりも小さな熱揺らぎのモード(高周波成分)は探針先端の熱揺らぎで打ち消されることを考慮すると、検出できる LDOS 式にも修正が生じる。それらを統合して構築した理論式による計算値が図 4 の実線部である。Au、GaN いずれの理論値も実験値と程よく一致しており、他の AlN でも Au と同様の結果が得られている。GaN で干渉のようなピークが生まれ、また信号減衰が Au よりも遅い理由は、GaN の信号は表面フォノンポラリトンが支配的である可能性が高いためである。実際に、GaN の分光測定を行うと、表面フォノンポラリトン波長である  $14.1 \mu\text{m}$  における信号の寄与がほとんどであった。加えて、AlN の近接場分光を波長  $12 \mu\text{m}$  近傍で行った結果を図 5 に示す。表面フォノンポラリトン波長である  $11.8 \mu\text{m}$  近傍のみにおいて信号が観測されており、GaN の  $14 \mu\text{m}$  近傍に置ける結果と同様の結果が得られている。以上の分光分析から、表面フォノン共鳴近傍(Reststrahlen 帯)においては高周波熱揺らぎではなくポラリトンが支配的であることが明らかとなった。それゆえ、Reststrahlen 帯内においてはポラリトンのみが発生する LDOS 式を導入して散乱場を計算する必要があることが明らかとなった。以上のように、Reststrahlen 帯内において従来理論と異なる分光結果となったこと、また、Reststrahlen 帯内外において散乱指導原理の式が記述できたことから、達成度は 100%とした。

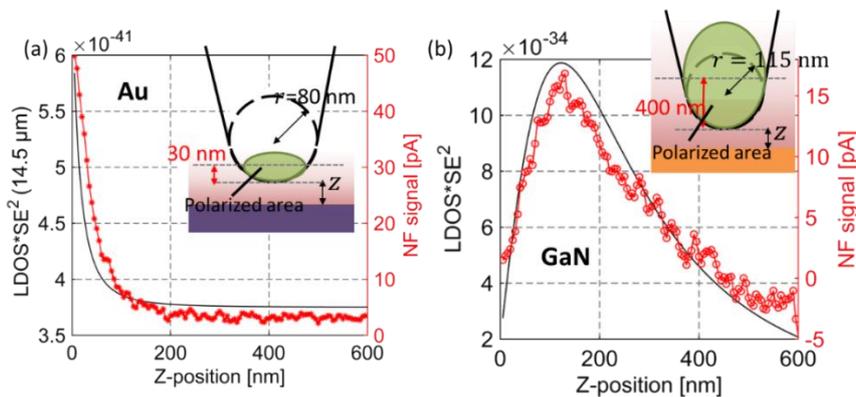


図 4 近接場信号の距離依存性と構築理論計算値との比較 (a) Au (b) GaN

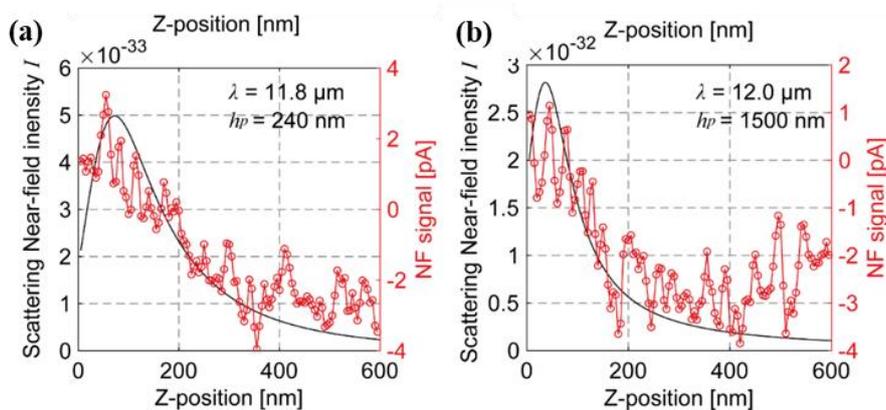


図 5 AlN 上の信号距離依存性と構築理論計算値との比較 (a) 波長  $11.8 \mu\text{m}$  (b) 波長  $12.0 \mu\text{m}$

○研究テーマ5: 微細デバイス回路のナノスケール熱伝導分析 \*達成度: 90%

図 5 に示すように、 $\text{SiO}_2$  基板の上に NiCr ヒータを持ち、①～⑤の熱伝導領域を持つシンプルな加熱試料を作製し、熱伝導領域に 2 探針を近づけて 2 点間の熱流束測定のトライアルを行った。2

探針の距離は  $6.5 \mu\text{m}$  であり、ヒータ電流は  $2 \text{ mA}$  である。2 探針から得られた近接場信号に対して温度校正を行ったところ、探針 1、2 間の温度差は  $3.7 \text{ K}$  と求められた。熱伝導領域において  $6.5 \mu\text{m}$  の距離における熱流束は  $8.509 \times 10^6 \text{ J/m}^2$  と計算される。以上のように 2 探針 SNOM により熱伝導分析が可能であることが示されたが、S/N の関係により sub- $\mu\text{m}$  における熱流束測定に成果の余地を残すことから、達成度を 90% とした。

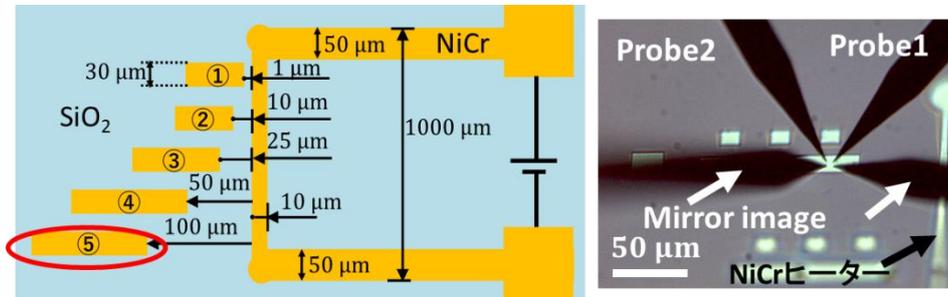


図 5 熱流束測定用試料模式図と 2 探針測定時の様子

### 3. 今後の展開

研究期間において、2 探針による熱励起エバネッセント波検出法、および回折格子型分光光学系による熱励起エバネッセント波分光技術がほぼ確立し、また信号検出の指導原理に関しても解明が進むなど技術的なベースはほぼ確立させることができた。先を見据えた場合、従来導入予定であった 3 色 CSIP 検出器が感度、色収差の問題で導入できなかったため、今後は検出器の受光アンテナ最適設計などによる感度向上や、反射型レンズ系の導入などによる色収差低減によって構築装置の性能を上げていく必要がある。加えて空間分解能に関しても  $10 \text{ nm}$  以下に到達させる必要がある。さらに、回折格子型の分光光学系では S/N に限界があるため、技術的難易度が遥かに向上するものの、低温クライオスタット ( $4.2 \text{ K}$ ) 内へのマイケルソン干渉計導入も検討すべきであると考えている。以上の技術的課題は今後も新しいプロジェクトにおいて挑戦する予定である。

本研究の最終目的はパッシブ近接場分光顕微技術を AFM や STM などと並ぶ標準計測法に昇華させることである。そのためには前述のような技術的性能の向上はもちろんのこと、本技術を社会実装に結び付ける必要がある。大学間での協力体制は少しずつ築けているが、真の社会実装に向けては企業から実デバイスの提供を受けて評価・分析を繰り返し、本技術に対する需要創成を進める必要がある。そのためには、コロナ感染状況が少しずつ落ち着きつつあるため対面式のイベントが増えているなか、積極的に展示会への出展や産学交流会への参加を行い、密に情報交換を行いながら 2023 年度内に実デバイスの提供を受け、熱・熱輸送測定を実現したい。前述の性能向上は 3 年以内の完了を目途に並行で進めつつ、社会実装例を積み上げて 3~5 年のスパンで本技術を標準計測法にまで昇華させたいと考えている。

### 4. 自己評価

「2. 研究成果」で記述したように、設定した研究テーマに関しては、年度内に行う分析が一部残っているものの、ほぼ予定通り達成できた。特に 2 探針測定に関しては申請時には計画に入っておらず、採択後に研究テーマに含めたものであるが、本プロジェクトのひとつの大きな軸まで成長し、今後の技術の先鋭基盤技術になることが期待される。熱励起エバネッセント波の 2 探針測定、分光測定はいずれも前例が無く、また検出指導原理もある程度明らかになり、新技術シーズとして非常に大きなポテンシャルを持つと考えている。研究実施体制としては、代表者(梶原)および学

生数名の体制で滞りなく進めてきたが、プロジェクト中に博士に進学した学生が大きく成長するなど、人材育成の面でも大きな効果があった。研究費執行については、備品、消耗品に関してはほぼ計画通り執行できたものの、新型コロナ感染拡大の影響で対外発表がほとんどオンライン会となったため、旅費の執行がほとんどできていない。ただし、その分を回折格子の材料変更や光学系修正に充てることができたため、研究の進捗がより進んだ面もある。研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果についてであるが、原著論文 4 件、解説論文 2 件と件数は多くは無いものの、キーとなる技術・結果については対外的に発表できたと考えている。誘電体表面のフォノンポラリトンや熱流束計測に関しては年度内に論文を投稿予定である。それらの対外発表をベースに学会や展示会等で産・学との対面コミュニケーションを密に重ね、社会実装につなげて経済的効果を将来的に生み出したいと考えている。

以上から研究期間内での達成状況、対外発表、波及効果(見込み含む)を考慮すると、概ね期待した成果が得られ、一部は期待以上の結果が得られたと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

<p>1. Ryoko Sakuma, Yoshiki Nagai, Hitomi Nakajima, Kuan-Tin Lin, and Yusuke Kajihara, Passive dual-probe near-field microscopy, Review of Scientific Instruments, 93, (2022) 113708.</p>
<p>デュアルプローブ型パッシブ近接場顕微鏡の構築および、2 探針を用いた熱励起エバネッセント波検出について報告した論文。2 探針の衝突回避アルゴリズム、2 探針からの独立した近接場信号検出に関する技術的な説明のほか、2 探針から得られる熱励起エバネッセント波の検出結果を示すとともに、得られる信号が確実に熱励起エバネッセント波であること、また 2 信号のあいだに干渉の影響がないことなどを実験的に確認している。</p>
<p>2. Ryoko Sakuma, Kuan-Ting Lin, Sunmi Kim, Fuminobu Kimura, Yusuke Kajihara, Passive near-field imaging via grating-based spectroscopy, Review of Scientific Instruments, 93, 1, (2022) 13704.</p>
<p>代表論文3を組み込んだパッシブ近接場分光顕微鏡を適用し、実際に熱励起エバネッセント波の分光測定に成功した論文。SiC および Au の試料を作製して波長 14~15 <math>\mu\text{m}</math> におけるスペクトルを検出し、得られた結果が揺動散逸定理により算出される電磁エネルギー密度(LDOS)の傾向と定性的に一致していることを示している。また、基本変調周波数によって検出信号が試料表面から数 10 nm で減衰することも、検出各波長において示している。</p>
<p>3. Yusuke Kajihara, Yuta Kanehara, Kuan-Ting Lin, Susumu Komiyama, Laser-assisted tip positioning for thermal near-field microscopy Infrared Physics &amp; Technology, 119, (2021). 103917.</p>
<p>パッシブ近接場顕微鏡において熱励起エバネッセント波検出のために探針先端を対物レンズ焦点に高精度で位置決めする必要があり、従来は試料上に作製したマイクロパターンを目印に行っていた。レーザーによる局所的な熱スポットを目印に変更し、マイクロパターンレスで探針位置決めを可能とした研究に関する論文である。</p>

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(解説記事)
1. 梶原優介, 中島瞳, 林冠廷, パッシブ近接場顕微鏡用のタンゲステン先鋭探針の作製, 表面技術, 73, 11 (2022), in press.
2. 梶原優介, ナノスケールのサーマル顕微鏡, 精密工学会誌, 87, 9, (2021) 721.
(招待講演)
3. 梶原優介, ナノサーモメトリーを実現するパッシブ近接場顕微鏡, 物性研究所短期研究会「機能的走査プローブ顕微鏡の新展開」3月30日 (2022).
4. 林冠廷, 梶原優介, パッシブ THz 近接場顕微技術による熱のナノスケール検出, テラヘルツテクノロジーフォーラム, 東京ビッグサイト, Dec. 9 (2020)
5. Yusuke Kajihara, Exploring the future of manufacturing and industries: Industry 4.0's true potential in advancing the attainment of the SDGs and shaping Society 5.0, ITP Network: Industry 4.0 & Society 5.0, Online, UNIDO, August 18 (2020).
(受賞)
7. Best Paper Award, 2022/11 Ryoko Sakuma, Kuan-Ting Lin, Fuminobu Kimura, Yusuke Kajihara, 19th International Conference on Precision Engineering (ICPE2022)
8.. Best Paper Award, 2022/11 Kuan-Ting Lin, Masaki Shinomiya, Ryoko Sakuma, and Yusuke Kajihara 19th International Conference on Precision Engineering (ICPE2022)