(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6949573号
(P6949573)

(45)発行日　令和3年10月13日(2021.10.13)　(24)登録日　令和3年9月27日(2021.9.27)

(51)Int.Cl.		F I		
G01Q 60/18	(2010.01)	G01Q	60/18	
G01N 21/65	(2006.01)	G01N	21/65	
G01N 21/17	(2006.01)	G01N	21/17	N
G01Q 60/22	(2010.01)	G12B	1/00	601C
B82Y 30/00	(2011.01)	B82Y	30/00	

請求項の数 6　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-121232(P2017-121232)
(22)出願日　平成29年6月21日(2017.6.21)
(65)公開番号　特開2019-7756(P2019-7756A)
(43)公開日　平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日　令和2年5月11日(2020.5.11)

(73)特許権者　000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号
(74)代理人　110000198
特許業務法人湘洋内外特許事務所
(72)発明者　張　開鋒
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号　株式会社日立製作所内
(72)発明者　谷口　伸一
東京都千代田区丸の内一丁目６番６号　株式会社日立製作所内

審査官　佐野　浩樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】近接場走査プローブ顕微鏡、走査プローブ顕微鏡用プローブおよび試料観察方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
試料の上を相対的に走査するカンチレバーと、
励起光を照射する励起光照射系と、
近接場光生成系と、
前記カンチレバーと前記試料との間に発生した、前記試料からのレイリー散乱およびラマン散乱光を検出する散乱光検出系と、
圧電素子アクチュエータと、
を備え、
前記カンチレバーは、腕部と、前記腕部に接続する三角錐状のチップと、を有し、
前記腕部は、前記圧電素子アクチュエータに向かって伸びる腕第１部と、前記腕第１部より折れた部位であって前記チップに接続する部位である腕第２部と、を備え、
前記腕第２部の上面は、前記励起光が照射される第１斜面を有し、
前記腕第２部の下面は第２斜面を有し、
前記腕第２部は、ケイ素又はケイ素化合物を材料とするケイ素層と、前記第２斜面の前記ケイ素層の表面に形成された、貴金属薄膜と、を有し、
前記チップの下面の一部であって、前記腕第２部の前記第２斜面に連なる斜面は、貴金属薄膜が形成され、
前記励起光が前記第１斜面に照射されると、前記第２斜面の前記貴金属薄膜に表面プラズモンが励起後に前記チップに伝達し、

少なくとも前記第１斜面と前記第２斜面との間に於いては、前記腕第２部のケイ素層の厚さは、前記チップに近づくにつれて厚くなる、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡。
【請求項２】
請求項１記載の走査プローブ顕微鏡であって、
前記腕第２部の前記第１斜面は、前記貴金属薄膜が形成されていない、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡。
【請求項３】
請求項１記載の走査プローブ顕微鏡であって、
前記第２斜面の前記貴金属薄膜の厚さは、前記ケイ素層の厚さより薄い、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡。
【請求項４】
走査プローブ顕微鏡用のカンチレバーであって、
前記走査プローブ顕微鏡は、
励起光を照射する励起光照射系と、
近接場光生成系と、
前記カンチレバーと試料との間に発生した、前記試料からのレイリー散乱およびラマン散乱光を検出する散乱光検出系と、
圧電素子アクチュエータと、
を備え、
前記カンチレバーは、腕部と、前記腕部に接続する三角錐状のチップと、を有し、
前記腕部は、前記圧電素子アクチュエータに向かって伸びる腕第１部と、前記腕第１部より折れた部位であって前記チップに接続する部位である腕第２部と、を備え、
前記腕第２部の上面は、前記励起光が照射される第１斜面を有し、
前記腕第２部の下面は第２斜面を有し、
前記腕第２部は、ケイ素又はケイ素化合物を材料とするケイ素層と、前記第２斜面の前記ケイ素層の表面に形成された、貴金属薄膜と、を有し、
前記腕第２部の第２斜面と接続する側の前記チップの斜面は、貴金属薄膜が形成され、
前記励起光が前記第１斜面に照射されると、前記第２斜面の前記貴金属薄膜に表面プラズモンが励起後に前記チップに伝達し、
少なくとも前記第１斜面と前記第２斜面との間に於いては、前記腕第２部のケイ素層の厚さは、前記チップに近づくにつれて厚くなる、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡用のカンチレバー。
【請求項５】
請求項４記載の走査プローブ顕微鏡用のカンチレバーであって、
前記腕第２部の前記第１斜面は、貴金属薄膜が形成されていない、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡用のカンチレバー。
【請求項６】
請求項４記載の走査プローブ顕微鏡用のカンチレバーであって、
前記第２斜面の前記貴金属薄膜の厚さは、前記ケイ素層の厚さより薄い、
ことを特徴とする走査プローブ顕微鏡用のカンチレバー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、例えば、近接場走査プローブ顕微鏡、走査プローブ顕微鏡用プローブおよび試料観察方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
特許文献１には、「表面増強振動分光分析用プローブであって、該プローブはカンチレバーに形成されており、該プローブの内部には複数の金属微粒子が分散しており、かつ該

プローブの表面に複数の該金属微粒子が露出していることを特徴とする表面増強振動分光分析用プローブ」が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００８－２８１５３０号公報
【非特許文献】
【０００４】
【非特許文献１】Ｏｐｔｉｃｓ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．１９，ｐｐ．１５９－１６１（１９９４）
【非特許文献２】「Ｄｅｔｅｃｔｉｏｎ ａｎｄ ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ ｌｏｎｇｉｔｕｄｉｎａｌ ｆｉｅｌｄ ｆｏｒ ｔｉｐ-ｅｎｈａｎｃｅｄ Ｒａｍａｎ ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ」Ａｐｐｌ.Ｐｈｙｓ.Ｌｅｔｔ.８５,６２３９(２００４)
【非特許文献３】「Ｒｅｆｉｌｌｉｎｇ ｏｆ ｃａｒｂｏｎ ｎａｎｏｔｕｂｅ ｃａｒｔｒｉｄｇｅｓ ｆｏｒ ３Ｄ ｎａｎｏｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ」Ｎａｎｏｓｃａｌｅ ８.１３ (２０１６)： ７２１７-７２２３
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
特許文献１に記載の技術では、まず生成可能な貴金属粒子の最小直径は１０ｎｍ（ナノメートル）より大きく、実態的には平均で３０ｎｍ以上となることが多いため、粒子径に依存する空間分解能の更なる向上は困難である。また、マクロな成膜手法を利用しており、製造時には貴金属粒子のサイズのばらつきの発生、微粒子の空間位置配置のずれの発生等、また探針を使用した測定中には探針先端の露出した貴金属粒子の形状が試料との接触により形状が変化してしまうこと等、探針の測定再現性が高いとはいえない。
【０００６】
本発明の目的は、測定の空間分解能と再現性を向上させることができる近接場走査プローブ顕微鏡、走査プローブ顕微鏡用プローブおよび試料観察方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本願は、上記課題の少なくとも一部を解決する手段を複数含んでいるが、その例を挙げるならば、以下のとおりである。上記課題を解決すべく、本発明の一態様に係る近接場走査プローブ顕微鏡は、検査対象試料上を相対的に走査する測定探針と、励起光照射系と、上記励起光照射系からの励起光の照射により上記測定探針を含む領域に近接場光を生成する近接場光生成系と、上記測定探針と上記試料との間に発生した、上記近接場光による試料からのレイリー散乱およびラマン散乱光を検出する散乱光検出系と、を備え、上記近接場光生成系には、貴金属コートしたチップを有するカンチレバーが含まれ、当該チップの先端には、貴金属を先端に配されたカーボンナノ細線を複数含む細線群が備えられる、ことを特徴とする。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、測定の空間分解能と測定再現性を向上させることができる近接場走査プローブ顕微鏡、走査プローブ顕微鏡用プローブおよび試料観察方法を提供することができる。上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】第一の実施形態におけるカンチレバーと、カンチレバー先端に固定した探針群の例を示す斜視図である。

【図２】第一の実施形態におけるカンチレバーの一部と、チップと、チップ先端に固定した探針群、及び励起用レーザ光のチップ内での光路の例を示す側面図である。
【図３】第一の実施形態における励起用レーザ光の入射角と表面反射率との関係（プラズモン共鳴曲線）を示すグラフである。
【図４】第一の実施形態におけるカーボン細線探針群の配置例を示す図である。
【図５】第一の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【図６】第二の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【図７】第三の実施形態および第四の実施形態におけるカンチレバーと、カンチレバー先端に固定した探針群の例を示す斜視図である。
【図８】第三の実施形態～第六の実施形態におけるチップと、チップ先端に固定した探針群、及び励起用レーザ光のチップ内での光路の例を示す側面図である。
【図９】第三の実施形態乃至第六の実施形態におけるカーボン細線探針群の配置例を示す側図である。
【図１０】第三の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【図１１】第四の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【図１２】第五の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【図１３】第六の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
試料表面の光学的性質や物性情報を高分解能で測定する手段として、近接場走査顕微鏡（ＳＮＯＭ：Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｎｅａｒ－ｆｉｅｌｄ Ｏｐｔｉｃａｌ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）が知られる（例えば、非特許文献１を参照）。近年では、ＳＮＯＭ技術の１つの応用として、近接場光の局所増強効果を利用したナノ分解能ラマン分光測定を可能とする分光装置が開発されている（例えば、非特許文献２を参照）。また、最近、ＣＮＴ（Ｃａｒｂｏｎ Ｎａｎｏ Ｔｕｂｅ）のようなカーボン細線に金を充填する技術が確立された（例えば、非特許文献３を参照）。
【００１１】
本発明に係る近接場走査プローブ顕微鏡によれば、カーボン細線に内包された貴金属粒子のサイズを横径１０ｎｍ未満として実現可能であるため、ＡＦＭ－Ｒａｍａｎ（顕微ラマン分光装置と原子間力顕微鏡（Ａｔｏｍｉｃ Ｆｏｒｃｅ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）の複合装置）の空間分解能をより向上させることができる。また、上記貴金属粒子のサイズはカーボン細線の内径に等しいので、貴金属粒子のサイズ管理がより容易になる。また、所定の場所にカーボン細線を配置可能であるため、貴金属粒子の配置管理がより容易となる。さらに、貴金属粒子が露出しておらず、かつ、カーボン細線の強度が高いため、探針先端の貴金属の形状の変化を小さく抑えることができるため、探針の寿命をより長くすることができる。その結果、特にＡＦＭ－Ｒａｍａｎの測定再現性をより向上させることができる。
【００１２】
［第一の実施の形態］　以下、本発明に係る第一の実施の形態を図１乃至図５に基づいて説明する。なお、第一の実施の形態に限られず、実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する場合がある。また、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。また、「Ａからなる」、「Ａよりなる」、

「Ａを有する」、「Ａを含む」と言うときは、特にその要素のみである旨明示した場合等を除き、それ以外の要素を排除するものでないことは言うまでもない。同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうでないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。

【００１３】

図１は、第一の実施形態におけるカンチレバーと、カンチレバー先端に固定した探針群の例を示す斜視図である。Ｓｉカンチレバー１Ｄは、腕部と、三角錐状のチップ１Ｂと、を含む。チップ１Ｂは、金（Ａｕ）薄膜１Ｃがコーティングされており、ＦＩＢ加工されている。さらにチップ１Ｂの先端には金充填したカーボンナノ細線群（例えば、カーボンナノ細線はＣＮＴ：Ｃａｒｂｏｎ　Ｎａｎｏ　Ｔｕｂｅである）１Ａが固定されている。カーボンナノ細線群１Ａ（探針群）は、金充填された複数のカーボンナノ細線が、所定の配列でチップ１Ｂの先端付近に複数固定されることで形成される。

【００１４】

ここで、チップ１Ｂの材料はＳｉ（ケイ素）が適しているが、これに限らず、特定の波長のレーザ光を透過する材料であれば、SiO_2（二酸化ケイ素）、Si_3N_4（窒化ケイ素）等であってもよい。また、金薄膜１Ｃは、金属材料であれば他の金属（アルミ（ＡＬ）、銀（Ａｇ）を含む）材料の膜であってもよい。

【００１５】

Ｓｉカンチレバー１Ｄの腕部には、図２に示すように所定の角度で励起用レーザ光１Ｅ（所定の波長を有するエネルギー）を入射可能に形成された入光斜面が形成される。

【００１６】

図２は、第一の実施形態におけるカンチレバーの一部と、金コートされたチップと、チップ先端に固定した探針群、及び励起用レーザ光のチップ内での光路の例を示す側面図である。図２に示すように、チップ１Ｂの上端部はＦＩＢ加工されている。Ｓｉカンチレバー１Ｄは、チップ１Ｂの後側金薄膜１Ｃ２平面上に連続する入光斜面に、励起用レーザ光１Ｅを照射して用いられる。励起用レーザ光１Ｅの入射箇所のＳｉ層の厚さd_s１Ｔは、Ｓｉカンチレバー１Ｄのチップ先端側に近い程その厚さが厚くなる。図２のように、中間付近ではＳｉ層の厚さd_s１Ｔは２５０ｎｍ程度とする。なお、Ｓｉ層の厚さd_s１Ｔは、チップ先端側に近い程その厚さが厚くなる場合に限らず、一定の厚さであってもよい。

【００１７】

使用時には、近接場走査プローブ顕微鏡は、Ｓｉカンチレバー１Ｄの背面（カーボンナノ細線群１Ａが設けられた面に対向する面）から、各種波長の励起用レーザ光１Ｅを入射させる。ここで、励起用レーザ光１Ｅの入射角θ１Ｇと、入射点からの反射光強度、すなわち金／Ｓｉ界面における反射率との関係をプロットしたグラフを図３に示す。

【００１８】

図３は、第一の実施形態における励起用レーザ光の入射角と表面反射率との関係（プラズモン共鳴曲線）を示すグラフである。なお、図３における「ｄ」は、図２に示す、８５０ｎｍの波長のレーザ遮光性のある金薄膜１Ｃの膜厚１Ｈである。図３より、励起用レーザ光１Ｅの波長が８５０ｎｍである場合、金／Ｓｉ界面において、入射角θが１６．１２°付近で強いプラズモン共鳴が生じ、表面プラズモン（金の自由電子の集団的振動）１Ｊが励起され、表面プラズモン１Ｊは金（Ａｕ）でコートされたチップ１Ｂの先端に向かって伝搬する。

【００１９】

また、図３によると、金薄膜１Ｃ１の膜厚ｄが４６．５ｎｍにおいて、反射率が最小となる。すなわち膜厚ｄを４６．５ｎｍとすることで、プラズモン共鳴を最大とすることができる。但し、励起波長、Ｓｉに成膜した金属の種類によって、入射角が異なる。上記により、励起波長に対応した表面プラズモン１Ｊは、金でコートされたチップ１Ｂの先端に向かって伝搬する。

【００２０】

図４は、第一の実施形態におけるカーボンナノ細線（探針）群の配置例を示す図である。チップ１Ｂの先端付近には、金が充填されたカーボンナノ細線群１Ａの先端部が存在している。測定分解能を得るために、カーボンナノ細線群１Ａのうち、１本の最下端に配置したカーボンナノ細線が主カーボンナノ細線１Ｑとなる。主カーボンナノ細線１Ｑは、測定分解能を決定し、試料と最も接近して使用される。主カーボンナノ細線１Ｑの近傍には、複数の補助カーボンナノ細線がアンテナ（導波路）として作用するよう、プラズモン伝搬方向（励起用レーザ光１Ｅの入射箇所からチップ１Ｂの先端へ向かう方向）に沿って、所定の配置（例えば、直線状）になるよう設けられる。

【００２１】

金充填されたカーボンナノ細線、主カーボンナノ細線１Ｑは、チップ１Ｂ先端にスパッタ等の方法により所定の場所に固定することができる。主カーボンナノ細線１Ｑの先端に充填される金粒子は、アンテナとしてプラズモンのエネルギーをより多く、カーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１に伝搬させる。主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１では、測定用近接場光１Ｆが生成される。

【００２２】

主カーボンナノ細線１Ｑの長さd_c１８は、約５０～１００ｎｍである。充填される金粒子は縦長状となり、金粒子の長さd_{Au}１９は１０～３０ｎｍである。横径はカーボンナノ細線の内径に相当し、５～１０ｎｍである。電界集中による近接場の有効サイズは金粒子の径の１－２倍に相当するため、エネルギーの伝搬が効率よく可能である。そのため、カーボンナノ細線間の各距離は、金粒子横径の３倍以下であるのが望ましい。カーボンナノ細線の必要本数については最低１本以上が必要であるが、励起された表面プラズモンの波長で決定してもよい。カーボンナノ細線群１Ａの配置範囲として、表面プラズモンの伝搬波長の半分の空間距離がカバーできれば、効果がより著しく大きくなる。

【００２３】

本実施形態によれば、前述の通り、Ｓｉカンチレバー１Ｄの背面から、プラズモン共鳴角１６．１２°となるように励起用レーザ光１Ｅを入光斜面に入射することで、最大強度の表面プラズモン１Ｊを励起でき、チップ１Ｂ先端部に伝搬するエネルギーが最大となる。表面プラズモン１Ｊが励起されると、カーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１に最大強度の測定用近接場光１Ｆを生成することが可能となる。

【００２４】

例えば、シミュレーション計算を行うと、波長８５０ｎｍの励起用レーザ光１Ｅを使用する場合、測定用近接場光１Ｆを生成する条件を満たすためには、８本のカーボンナノ細線が必要となる。このカーボンナノ細線群が用いられる場合には、チップ１Ｂ先端に１本のみ金充填カーボンナノ細線が用いられる場合に金充填部１Ｑ１で発生した測定用近接場光よりも、測定用近接場光の強度を５倍以上に向上させることができる。図５に、上記の測定用近接場光１Ｆを生成する原理に基づく走査プローブ顕微鏡の構成例を示す。

【００２５】

図５は、第一の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。走査プローブ顕微鏡は、試料２０を搭載する試料ホルダ２５と、それを載置して試料２０を測定探針に対して相対的にＸＹ方向に走査するＸＹ圧電素子ステージ３０と、先端に金充填されたカーボンナノ細線群１Ａを固定した金コートされたチップ１Ｂを搭載したＳｉカンチレバー１Ｄと、Ｓｉカンチレバー１ＤをＺ方向に微小振動させる圧電素子アクチュエータ３４と、Ｓｉカンチレバー１Ｄを試料２０に対して相対的にＺ方向に走査するＺ圧電素子ステージ３３と、カンチレバー１Ｄのたわみを検知することでカーボンナノ細線群の最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑと試料との接触力を検知する光てこ検出系１００と、励起用レーザ光１ＥをＳｉカンチレバー１Ｄの背面を介して金コートされたチップ１Ｂに照射する励起用レーザ光照射系５１と、ラマン散乱光１３ａ乃至１３ｃ（以降、ラマン散乱光１３ａ乃至ラマン散乱光１３ｃのそれぞれを具体的に示さず、集合として扱う場合にはラマン散乱光１３と表記する）に示す光を集光し光電変換する散乱光

検出系１１０と、ラマン散乱光１３を集光し、各ラマンスペクトル成分を分離できる分光器１３０と、得られた散乱光信号、ラマンスペクトル成分とＸＹＺ変位信号から近接場光画像であるラマンスペクトル画像と表面凹凸画像とを生成し出力する信号処理・制御系１２０と、を備えて構成される。

【００２６】

なお、ＸＹ圧電素子ステージ３０と、Ｚ圧電素子ステージ３３と、によってカーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑを試料２０に対して相対的に走査する駆動部が構成される。

【００２７】

光てこ検出系１００では、半導体レーザ３５からのレーザ光３６をカンチレバー１Ｄの背面に照射し、その反射光を４分割センサ３７で受光し、反射光の位置変化からカンチレバー１Ｄのたわみ量を検出し、さらにたわみ量から主カーボンナノ細線１Ｑと試料２０との接触力を検知する。

【００２８】

信号処理・制御系１２０の制御部８０は、常に接触力が予め設定した値となるように、Ｚ圧電素子ステージ３３をフィードバック制御する。

【００２９】

近接場光像を取得する際、カーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１は、発振器６０からの信号に基づいて圧電素子アクチュエータ３４によりカンチレバー１Ｄの共振周波数でＺ方向に微小振動される。そのため、発生する測定用近接場光１Ｆ、ラマン散乱光１３も同じ周波数で強度変調される。ラマン散乱光１３は、集光レンズ４１の作用により光電子増倍管やホトダイオード等の検出器４５の受光面４４上の１点に集光し、光電変換される。

【００３０】

ラマン分光像を取得する際、カーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１は、上述の共振周波数により、上述と同様に微小振動されるか、試料２０の表面の各測定ポイントで停止状態を維持するかのいずれかの状態を取りうる。主カーボンナノ細線１Ｑの金充填部１Ｑ１で発生する測定用近接場光１Ｆによる散乱光は分光器１３０に導かれ、分光スペクトルに変換される。

【００３１】

分光スペクトルに変換された近接場光の散乱光は信号として検出され、信号処理・制御系１２０のロックインアンプ７０で同期検波され、ラマン散乱光１３の周波数成分のみが出力される。励起用レーザ光１Ｅによって、試料２０の表面でわずかに直接散乱した背景散乱光は、カンチレバー１Ｄの微小振動には影響を受けない直流成分であるので、ロックインアンプ７０の出力信号には含まれない。これにより、走査プローブ顕微鏡は残存する背景雑音を抑えて近接場光成分のみを選択的に検出することができる。また、共振周波数の２倍波、３倍波といった高調波成分を検出することで、さらに信号のＳ／Ｎ比を向上させることができる。

【００３２】

ロックインアンプ７０から得られる散乱光の信号は、信号処理・制御系１２０の制御部８０に送られ、ＸＹ圧電素子ステージ３０からのＸＹ信号と組み合わせられて近接場光画像が生成され、ディスプレイ９０に出力される。同時に、Ｚ圧電素子ステージ３３からのＺ信号も制御部８０でＸＹ信号と組み合わせられて試料表面の凹凸画像が生成され、ディスプレイ９０に出力される。

【００３３】

分光器１３０から出力されたラマン散乱光１３の信号は、信号処理・制御系１２０の制御部８０に送られる。制御部８０は、ラマン散乱光１３の信号と、ＸＹ圧電素子ステージ３０からのＸＹ座標の信号と、を組み合わせて近接場光画像を生成し、ディスプレイ９０に出力する。

【００３４】

以上、本発明に係る第一の実施の形態である走査プローブ顕微鏡について説明した。なお、第一の実施形態においては、励起用レーザ光１Ｅの波長を１波長から多波長に増やすことも可能である。その場合には、分光器を用いれば分光計測することが可能である。

【００３５】

［第二の実施の形態］以下、本発明に係る第二の実施の形態を図６に基づいて説明する。第一の実施の形態に係る走査プローブ顕微鏡の走査では、主カーボンナノ細線１Ｑの先端から発せられた測定用近接場光１Ｆの試料２０表面層でのラマン散乱光１３を検出していた。第二の実施の形態では、カーボンナノ細線群１Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線１Ｑ先端から発せられた測定用近接場光１Ｆの試料２０表面層でのラマン散乱光１３のうち、試料２０を透過したラマン散乱光１３を検出する。

【００３６】

具体的には、第二の実施の形態に係る走査プローブ顕微鏡の走査では、試料２０を透過したラマン散乱光１３は、集光レンズ４１により光電子増倍管やホトダイオード等の検出器４２の受光面４３上の１点に集光されて、光電変換される。またはラマン散乱光１３は集光レンズ４１により分光器１３０に集光され、ラマン分光スペクトルが検出される。試料ホルダ２６を載置して試料２０をＸＹ方向に走査する開口ＸＹ圧電素子ステージ３１は、透過したラマン散乱光１３を通過させる必要が有るため、試料２０を配置する中央に穴が開いた構造となっている。その他の励起用レーザ光照射系５０、光てこ検出系１００、信号処理・制御系１２０の構成とその他の機能は第１の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【００３７】

第二の実施の形態においては、各種散乱光（励起光のレイリー散乱またはラマン散乱）に対して、測定試料が透過可能である必要がある。本実施形態によれば、Ｓｉカンチレバー１ＤやＸＹ圧電素子ステージ３０、Ｚ圧電素子ステージ３３によって散乱光が遮られにくいため、検出立体角を大きくとることができ、第一の実施の形態より高いコントラストでイメージングでき、近接場光画像のＳ／Ｎ比及び測定再現性をさらに向上させることができる。

【００３８】

［第三の実施の形態］　以下、本発明に係る第三の実施の形態を図７～図１０に基づいて説明する。

【００３９】

図７は、第三の実施の形態および後述する第四の実施の形態におけるカンチレバーと、カンチレバー先端に固定した探針群の例を示す斜視図である。図７には、第三の実施の形態におけるＳｉカンチレバー２Ｄと、Ｓｉカンチレバー２Ｄに形成された貴金属（例えば、金（Ａｕ））でコーティングされたチップ２Ｂと、チップ２Ｂの先端に固定したカーボンナノ細線群２Ａ（探針群）の斜視図である。Ｓｉカンチレバー２Ｄの先端にはチップ２Ｂが形成されており、チップ２Ｂには、複数の金充填したカーボンナノ細線から成るカーボンナノ細線群２Ａが固定されている。カーボンナノ細線群２Ａは、金充填された複数のカーボンナノ細線が、所定の配列でチップ２Ｂの先端付近に複数固定されることで形成される。

【００４０】

ここで、チップ２Ｂの材料はＳｉ（ケイ素）が適しているが、これに限らず、特定の波長のレーザ光を透過する材料であれば、SiO_2（二酸化ケイ素）、Si_3N_4（窒化ケイ素）等であってもよい。また、チップ２Ｂの表面には貴金属膜または軽金属があってもよく、例えば、金、アルミ、銀の膜があってもよい。

【００４１】

図８は、第三の実施形態乃至後述する第六の実施形態におけるチップと、チップ先端に固定した探針群、及び励起用レーザ光のチップ内での光路の例を示す側面図である。図８に示すように、第三の実施形態に係る走査プローブ顕微鏡においては、チップ２Ｂの先端部のカーボンナノ細線群２Ａに励起用レーザ光２Ｅを照射する。ここで、励起用レーザ光

２Ｅの照射により、各カーボンナノ細線に充填した金粒子では局所的な電界集中が発生し、個々の金粒子の周囲で測定用近接場光２Ｆが発生する。

【００４２】

図９は、第三の実施形態乃至後述する第六の実施形態におけるカーボン細線探針群の配置例を示す側図である。高い測定分解能を得るために、カーボンナノ細線群２Ａでは、１本の最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑが測定用近接場光２Ｆの発光作用を担い、測定分解能を決定する。カーボンナノ細線群２Ａのうち、主カーボンナノ細線２Ｑ以外の他のカーボンナノ細線は、補助カーボンナノ細線として、主カーボンナノ細線２Ｑの周囲において、主カーボンナノ細線２Ｑを所定の配置で囲う。補助カーボンナノ細線は、チップ２Ｂから所定の距離に先端が設けられ、主カーボンナノ細線２Ｑは、チップから補助カーボンナノ細線の先端までの距離と同じかより長い距離に先端が設けられる。すなわち、主カーボンナノ細線２Ｑは、補助カーボンナノ細線よりも先端が突出しているのが望ましい。貴金属カーボンナノ細線群２Ａを構成する各々の金充填されたカーボンナノ細線は、チップ２Ｂの先端に、スパッタ等の方法により所定の場所に固定することができる。

【００４３】

主カーボンナノ細線２Ｑの長さd_c１８は、約５０～１００ｎｍである。充填される金粒子は縦長状となり、金粒子の長さd_{Au}１９は１０～３０ｎｍである。横径はカーボンナノ細線の内径に相当し、５～１０ｎｍである。電界集中による近接場の有効サイズは金粒子の径の１－２倍に相当するため、最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑの周囲に配置される各補助カーボンナノ細線の先端に充填される金粒子周囲の近接場は、最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑの先端に充填された金粒子が発生した近接場を補強できるように、カーボンナノ細線間の距離は金粒子横径の３倍以下であるのが望ましい。カーボンナノ細線の必要本数については、基本的に２本以上が必要である。望ましくは、効率よく、励起用レーザ光２Ｅの入射方向に拘らず、図９で示すカンチレバー２Ｄを下から見上げる視点Ｅからの図のように、金粒子の先端を頂点と考えると、中央が最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑとなり突出し、対称性がある四面体を構成するような配置が望ましい。四面体配置の場合、最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑの金充填部２Ｑ１では、発生する測定用近接場光２Ｆの強度が著しく大きくなることが分かっている。

【００４４】

第三の実施の形態によれば、励起用レーザ光２Ｅをカンチレバー２Ｄの先端に入射することで、強度の測定用近接場光２Ｆを生成することが可能となる。例えば、シミュレーション計算によると、波長８５０ｎｍの励起用レーザ光２Ｅを使用し、４本のカーボンナノ細線を正４面体となるように配置すると、チップ２Ｂの先端に１本のみ主カーボンナノ細線２Ｑが配置される場合に比較して、測定用近接場光２Ｆの強度が５倍以上向上することが確認されている。図１０に、第三の実施の形態に係る走査プローブ顕微鏡の構成を示す。

【００４５】

図１０は、第三の実施の形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。第三の実施の形態における走査プローブ顕微鏡は、基本的に第一の実施の形態と同様であるが、励起用レーザ光２ＥをＳｉカンチレバー２Ｄの側面からチップ２Ｂに照射する点、すなわち励起用レーザ光照射系５２が第一の実施の形態の励起用レーザ光照射系５１と異なる。

【００４６】

このように構成することで、測定用近接場光２Ｆの強度を高めることができる。また、励起用レーザ光照射系５２の配置の自由度を高めることができるといえる。その他の構成は第一の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。また、第三の実施の形態においても、分光器を用いることで、励起用レーザ光２Ｅの波長を１波長から多波長に増やすことも可能である。

【００４７】

［第四の実施の形態］　以下、本発明に係る第四の実施の形態について、図１１に基づ

いて説明する。

【００４８】

図１１は、第四の実施の形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。第三の実施の形態では、主カーボンナノ細線２Ｑの先端から発せられた測定用近接場光２Ｆを照射し、試料２０の表面層でのラマン散乱光１３を検出していた。しかし、第四の実施の形態においては、カーボンナノ細線群２Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑの先端から発せられた測定用近接場光２Ｆを照射し、試料２０の表面層でのラマン散乱光のうち、試料２０を透過したラマン散乱光１３を検出する。

【００４９】

具体的には、第四の実施の形態に係る走査プローブ顕微鏡の走査では、試料２０を透過したラマン散乱光１３は、集光レンズ４１により光電子増倍管やホトダイオード等の検出器４２の受光面４３上の１点に集光されて、光電変換される。またはラマン散乱光１３は集光レンズ４１により分光器１３０に集光され、ラマン分光スペクトルが検出される。試料ホルダ２６を載置して試料２０をＸＹ方向に走査する開口ＸＹ圧電素子ステージ３１は、透過したラマン散乱光１３を通過させる必要が有るため、試料２０を配置する中央に穴が開いた構造となっている。その他の励起用レーザ光照射系５３、光てこ検出系１００、信号処理・制御系１２０の構成とその他の機能は第三の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【００５０】

第四の実施の形態においては、各種散乱光（励起光のレイリー散乱またはラマン散乱）に対して、測定試料が透過可能である必要が有る。本実施形態によれば、Ｓｉカンチレバー２Ｄや開口ＸＹ圧電素子ステージ３１、Ｚ圧電素子ステージ３３によって散乱光が遮られにくいため、検出立体角を大きくとることができ、第一の実施形態より高いコントラストでイメージングでき、近接場光画像のＳ／Ｎ比及び測定再現性をさらに向上させることができる。

【００５１】

［第五の実施の形態］　以下、本発明に係る第五の実施の形態について、図１２に基づいて説明する。

【００５２】

図１２は、第五の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。第五の実施の形態における走査プローブ顕微鏡は、基本的に第三の実施の形態と同様であるが、励起用レーザ光２ＥをＳｉカンチレバー２Ｄの下方からチップ２Ｂに照射する点、すなわち励起用レーザ光照射系５４が第三の実施の形態の励起用レーザ光照射系５２と異なる。

【００５３】

第五の実施の形態においては、各種散乱光（励起光のレイリー散乱またはラマン散乱）に対して、測定試料が透過可能である必要がある。第五の実施の形態によれば、Ｓｉカンチレバー２Ｄや開口ＸＹ圧電素子ステージ３１、Ｚ圧電素子ステージ３３によって散乱光が遮られにくいため、検出立体角を大きくとることができ、第一の実施の形態より高いコントラストでイメージングでき、近接場光画像のＳ／Ｎ比及び測定再現性をさらに向上させることができる。

【００５４】

このように構成することで、励起用レーザ光照射系５４の配置の自由度を高めることができるといえる。その他の構成は第三の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。また、第三の実施の形態においても、分光器を用いることで、励起用レーザ光２Ｅの波長を１波長から多波長に増やすことが可能である。

【００５５】

［第六の実施の形態］　以下、本発明に係る第六の実施の形態について、図１３に基づいて説明する。

【００５６】

図１３は、第六の実施形態における走査プローブ顕微鏡の概略の構成例を示すブロック図である。第六の実施の形態における走査プローブ顕微鏡は、基本的に第五の実施の形態と同様であるが、第五の実施の形態では、主カーボンナノ細線２Ｑ先端の測定用近接場光２Ｆの試料２０の表面層でのラマン散乱光１３を検出していたが、第六の実施の形態では、カーボンナノ細線群２Ａの最下端に配置した主カーボンナノ細線２Ｑの先端から発せられた測定用近接場光２Ｆの試料２０表面層での散乱光のうち、試料２０を透過した散乱光を励起用レーザ光照射系５５よりもさらに下方において検出する。

【００５７】

具体的には、ラマン散乱光１３は励起用レーザ光照射系５５よりもさらに下方に配された集光レンズ４１により光電子増倍管やホトダイオードの検出器４２の受光面４３上の１点に集光して、光電変換される。またはラマン散乱光１３は集光レンズ４１により分光器１３０に集光され、ラマン分光スペクトルが検出される。試料ホルダ２６を載置して試料２０をＸＹ方向に走査する開口ＸＹ圧電素子ステージ３１は、透過したラマン散乱光１３を通過させる必要が有るため、試料２０を配置する中央に穴が開いた構造となっている。その他の励起用レーザ光照射系５５、光てこ検出系１００、信号処理・制御系１２０の構成とその他の機能は第五の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【００５８】

第六の実施の形態においては、各種散乱光（励起光のレイリー散乱またはラマン散乱）に対して、測定試料が透過可能である必要がある。第六の実施の形態によれば、Ｓｉカンチレバー２Ｄや開口ＸＹ圧電素子ステージ３１、Ｚ圧電素子ステージ３３によって散乱光が遮られにくいため、検出立体角を大きくとることができ、第一の実施の形態より高いコントラストでイメージングでき、近接場光画像のＳ／Ｎ比及び測定再現性をさらに向上させることができる。

【００５９】

上記した実施形態は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。実施形態の構成の一部を他の構成に置き換えることが可能であり、また、実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。また、実施形態の構成の一部について、削除をすることも可能である。

【００６０】

また、上記の各部、各構成、機能、処理部等は、それらの一部又は全部を、例えば集積回路で設計する等によりハードウェアで実現してもよい。また、上記の各部、各構成、機能等は、プロセッサがそれぞれの機能を実現するプログラムを解釈し、実行することによりソフトウェアで実現してもよい。各機能を実現するプログラム、テーブル、ファイル等の情報は、メモリや、ハードディスク等の記録装置、または、ＩＣカード、ＳＤカード、ＤＶＤ等の記録媒体に置くことができる。

【００６１】

なお、上述した実施形態にかかる制御線や情報線は説明上必要と考えられるものを示しており、製品上必ずしも全ての制御線や情報線を示しているとは限らない。実際にはほとんど全ての構成が相互に接続されていると考えても良い。以上、本発明について、実施形態を中心に説明した。

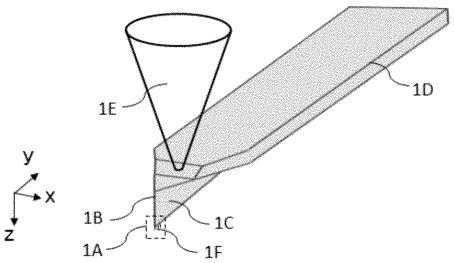
【符号の説明】

【００６２】

１Ａ・・・カーボンナノ細線群、１Ｂ・・・チップ、１Ｃ，１Ｃ１・・・金薄膜、１Ｃ２・・・後側金薄膜、１Ｄ・・・カンチレバー、１Ｅ・・・励起用レーザ光、１Ｆ・・・測定用近接場光、１Ｇ・・・入射角θ、１Ｈ・・・膜厚、１Ｊ・・・表面プラズモン、１Ｔ・・・Ｓｉ層の厚さd_s、１Ｑ・・・主カーボンナノ細線、１Ｑ１・・・金充填部、２Ａ・・・カーボンナノ細線群、２Ｂ・・・チップ、２Ｄ・・・カンチレバー、２Ｅ・・・励起用レーザ光、２Ｆ・・・測定用近接場光、２Ｑ・・・主カーボンナノ細線、２Ｑ１・・・金充填部、１８・・・長さd_c、１９・・・金粒子の長さd_{Au}

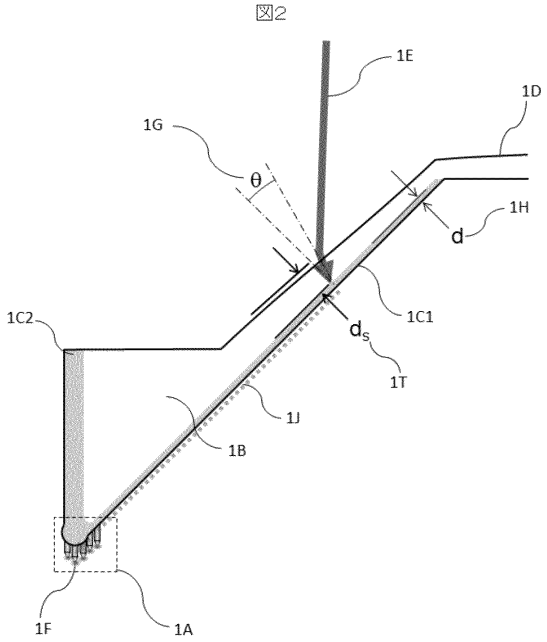
【図１】

図1



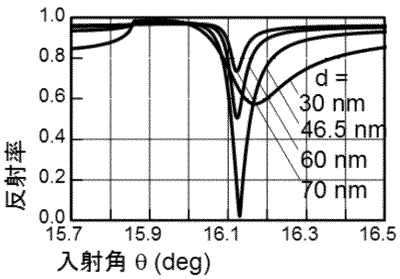
【図２】

図2



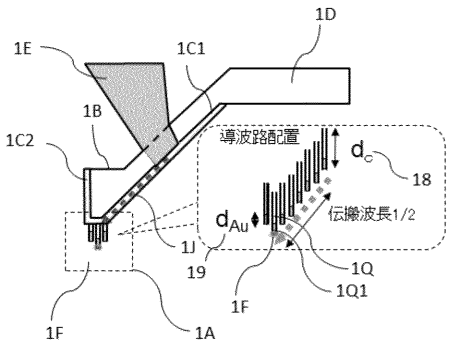
【図３】

図3



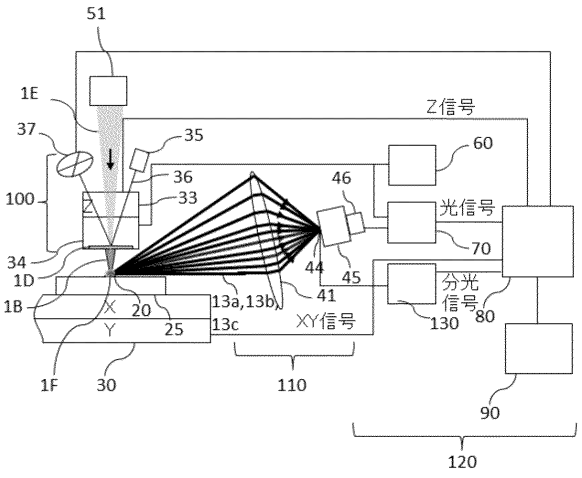
【図４】

図4



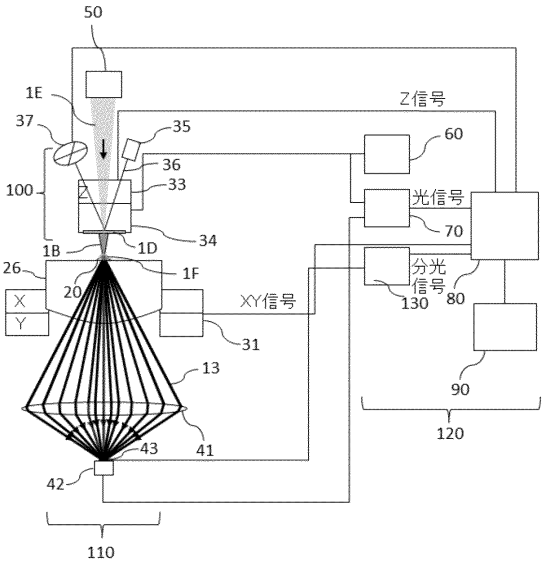
【図５】

図5



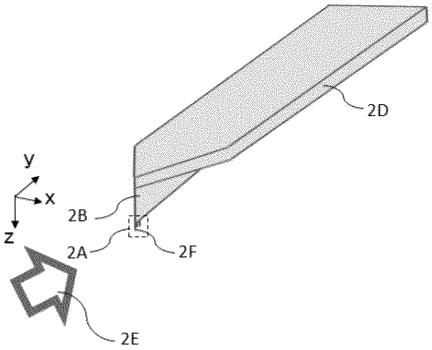
【図６】

図6



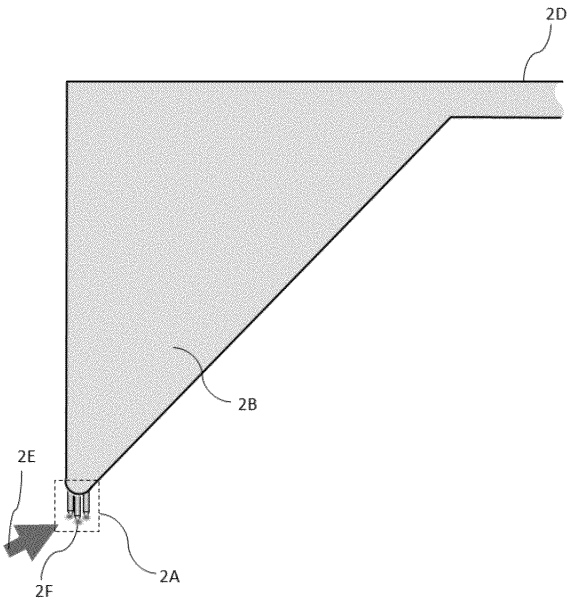
【図７】

図7



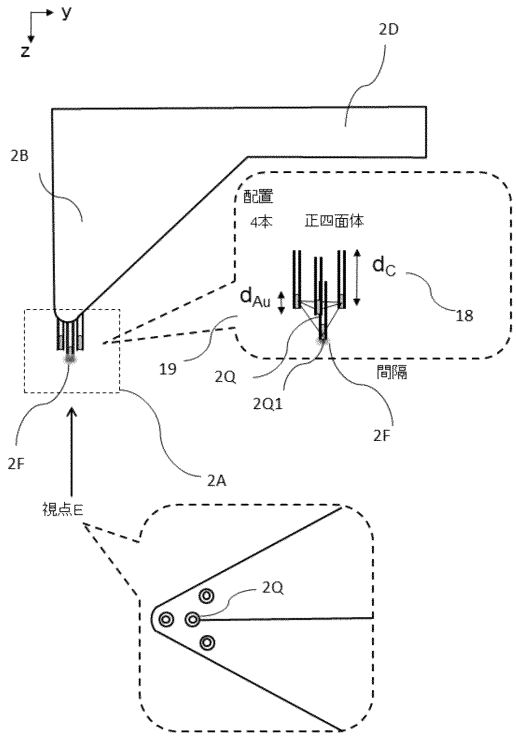
【図８】

図8



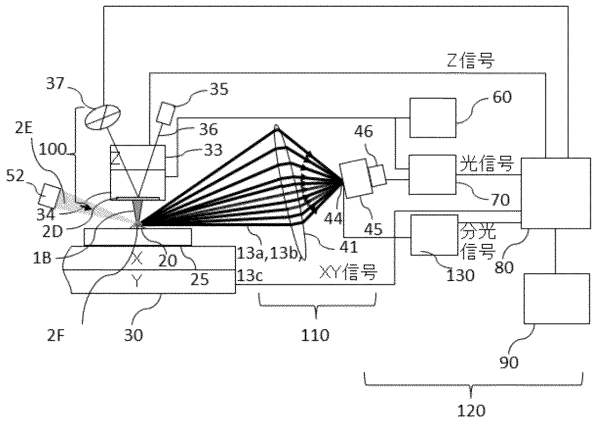
【図９】

図9



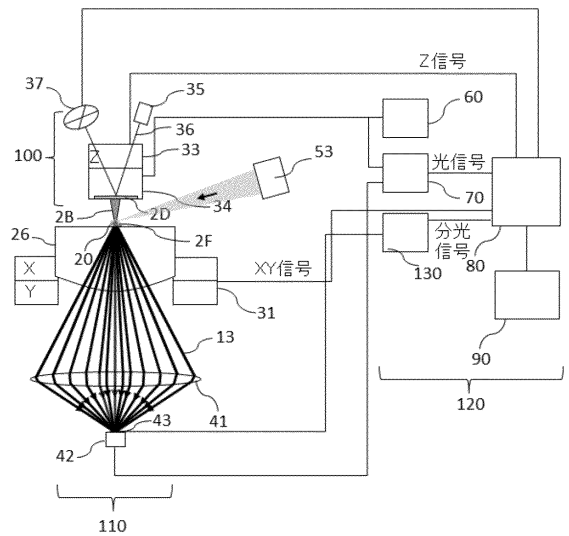
【図１０】

図10



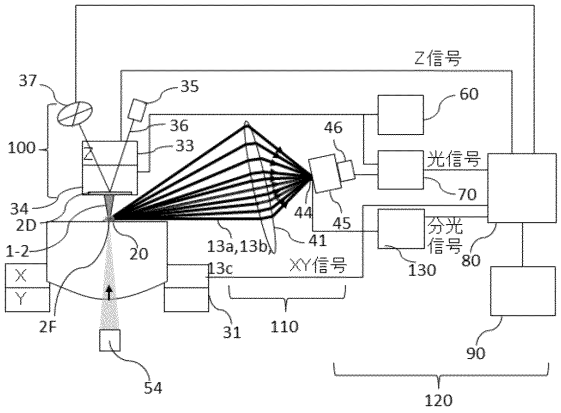
【図１１】

図11



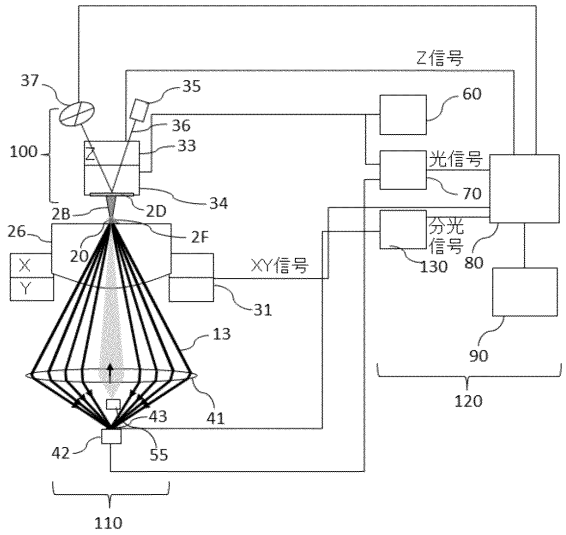
【図１２】

図12



【図１３】

図13


Z信号
37
35
60
36
33
100
Z
光信号
70
34
2B
2D
26
2F
分光
信号
20
XY信号
130
80
X
Y
31
13
90
120
43
41
42
55
110

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
Ｂ８２Ｙ	***40/00***	***(2011.01)***	Ｂ８２Ｙ	40/00
Ｂ８２Ｙ	***15/00***	***(2011.01)***	Ｂ８２Ｙ	15/00
Ｃ０１Ｂ	***32/158***	***(2017.01)***	Ｃ０１Ｂ	32/158

(56)参考文献 国際公開第２０１６／０６７３９８（WO，Ａ１）
特開２００５－１６４２９２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１４２２９１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０７１４４８（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５４１７４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０６５９３４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２８１５３０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００２／０１０５６４１（ＵＳ，Ａ１）
特開２００９－２３６８９５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０１３１６０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０７８６１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ８２Ｙ ５／００ －９９／００ 、
Ｇ０１Ｎ２１／００ －２１／０１ 、２１／１７ －２１／７４ 、
Ｇ０１Ｑ１０／００ －９０／００ 、
Ｇ１２Ｂ １／００ －１７／０８