

近接場光学顕微鏡用プローブの開発*

目黒 和幸**、嘉藤 勝也***、岩松 新之輔****、大坊 真洋***

パターンニングされた半導体ウェハ上の微小なパーティクルの検出は、電子・光デバイス生産の重要な工程になっている。近接場光学顕微鏡(SNOM)は光の回折限界を超えた空間分解能で分光やイメージングを行うことができ、微小なパーティクルの強力な分析装置である。本研究では、新しいタイプの SNOM 用プローブを提案し、試作したプローブにおける表面プラズモンの伝播長とプローブ先端の電場増強因子について評価を行った。

キーワード：近接場光学顕微鏡、表面プラズモン、貴金属薄膜、石英の微細加工

Fabrication of High-quality Probes for Scanning Near-field Optical Microscope

MEGURO Kazuyuki** , KATO Katsuya*** , IWAMATSU Shinnosuke**** and DAIBO Masahiro***

Detection of nano-particles on patterned semiconductor wafers is a critical step in electronic and/or photonic devices production. A scanning near-field optical microscope (SNOM) that allows optical spectroscopy and imaging with spatial resolution beyond the diffraction limit is a very powerful tool for the investigation of nano-particles. In this study, propagation length of surface plasmon polaritons and field enhancement factors of the sharp tip on newly designed SNOM probes were evaluated.

keywords: scanning near-field optical microscope (SNOM), surface plasmon polariton, noble metal thin films, microfabrication on quartz

1 緒言

半導体産業において、薄膜形成時の欠陥発生や配線不良による歩留低下を低減させるために、半導体ウェハ上のパーティクル除去は極めて重要な項目である。半導体デバイスのプロセスルールは40 nm台へと微細化が進み、管理すべきパーティクルサイズもさらに微小なものとなっているため、その分析技術開発が急務とされている。微粒子の定性分析法には多くの手法があげられるが、光学的手法はその簡便さとデータベースの充実により広く用いられている。しかし、光学的な手法では回折限界に阻まれて、数百nm程度の空間分解能しか有していない。この課題を解決するために開発されたのが近接場光学顕微鏡(scanning near-field optical microscope : SNOM)であり、数十nmの空間分解能で形状観察や分光を行うことができる。特にSNOMを用いた極微量の試料からのラマン分光は多くのグループで精力的に研究が行われている^{1)~3)}。一般にSNOMでは先鋭化ファイバープローブが用いられているが、ファイバープローブのスループットが低く微弱光計測にはハードルが高い。ナノ微粒子や鋭い金属針の先で生じる表面プラズモン共鳴による電場増強効果を利用した表面増強ラマン散乱 (surface

enhanced Raman scattering : SERS)^{4),5)}によって微弱なラマン散乱光を増倍して検出し、単分子分光を目指す研究が盛んに行われている。

本報告では、高い電場増強効果を有する近接場プローブを作製し、表面プラズモンの伝播効率について検討を行った結果について述べる。

2 実験

2-1 近接場プローブの構造と試料作製方法

作製する近接場プローブの構造と動作の概略を図1に示す。近接場プローブは、使用する光の波長範囲で透明な板状の光学材料に、微小な突起と貴金属薄膜を有した構造になっている。誘電体/金属界面に誘電体側から光が入射する場合、臨界角以上のある角度 θ_{spp} (誘電体と金属の誘電率、および金属の膜厚で決まる)で入射したときに金属/空気界面の表面プラズモンが効率的に励起されることが知られている。突起部の斜面の傾きが一定ではないため、裏面よりレーザー光を入射すると斜面のどこかで入射角が θ_{spp} を満たし、表面プラズモンが励起される。金属表面に生じた表面プラズモンは、入射光の波数を保存して突起先端に向かって伝播する。その後、突起先端部分では大きな電場増強効果を得る近

* IMY 連携共同研究「光学材料の微細加工」Gr.

** 電子情報技術部

*** 岩手大学大学院工学研究科

**** 山形県工業技術センター

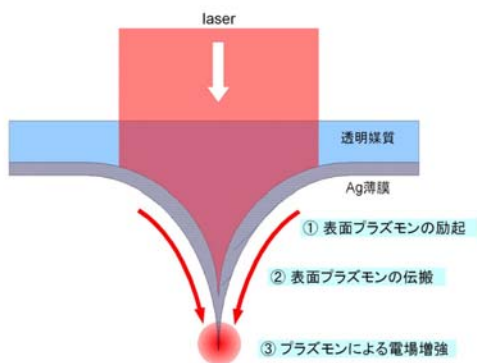


図1 表面プラズモン集光型プローブ

接場光が発生することが期待できる。本提案の表面プラズモン集光型プローブは次の4つの利点があると考えられる。

- (1) 複数箇所が発生した表面プラズモンを集光するため、従来の金属針より高い電場強度を持つ近接場光を発生できる。
- (2) 対称性の良いプローブ先端の裏面から照明するため、プローブ先端での入射光電場の対称性が良い。
- (3) 試料表面に直接励起光が照射されないため、S/Nを向上できる。
- (4) 半導体微細加工プロセスで作製できれば、将来的に量産化が可能。

プローブの材料は、広い波長範囲で透明性が高く、半導体プロセスでの使用実績の高い石英を用いた。フォトリソグラフィによって石英ウェハ上に様々な形状をパターンニングし、フッ化水素酸による等方性ウェットエッチングを行った。パターン形成には、円形、同心円状の円環、正方形などのマスクを使用した。ウェットエッチングで形成した突起を有する石英基板上にAgないしAu薄膜をスパッタ成膜したものを試料とした。ラマン分光実験の場合には、さらにその上にC₆₀分子(図2)を真空蒸着したものを試料とした。C₆₀は、炭素原子60個からなるI_h対称を持つサッカーボール状の分子であり、真空蒸着が比較的容易であることと化学的・熱的に安定であることから、ラマン分光実験の試料に選んだ。

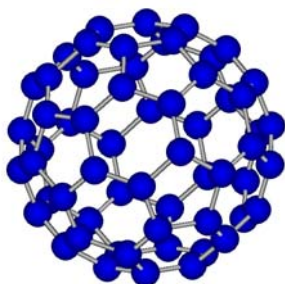


図2 C₆₀分子の構造

2-2 プローブ先端における電場増強効果の評価

図3に、プローブ先端における電場増強効果の評価するための実験配置図を示す。試料表面へレーザーを入射し、特定の波数領域のラマン散乱光を検出してマッピング測定を行う。こうすることで、プローブのどの位置で電場強度が高いかを評価できる。

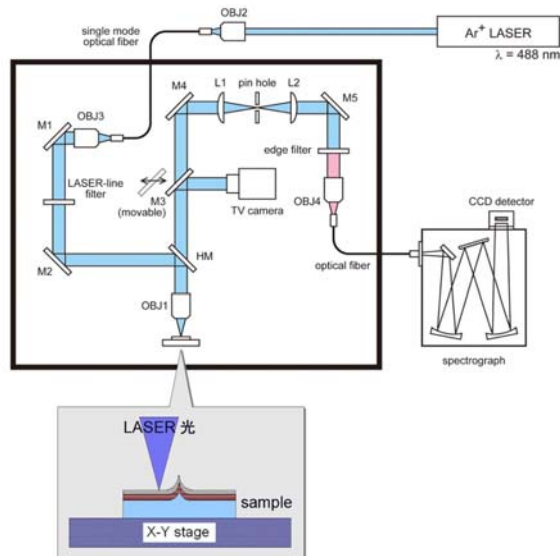


図3 プローブ先端における電場増強効果の評価実験配置

2-3 表面プラズモン伝播の評価

図4に、表面プラズモンの伝播を評価するための実験配置図を示す。試料裏面からレーザーを入射し、プローブ先端部まで表面プラズモンが伝播すればエッジで散乱光が検出できることを利用し、表面プラズモンの伝播特性について評価するものである。また、波長が長い方が表面プラズモンの伝播長も長くなることが知られているため、励起レーザー光の波長を785 nmとした。Au薄膜で波長785 nmで励起した時に、表面プラズモンの伝播長は約40 μmと報告されている⁶⁾。

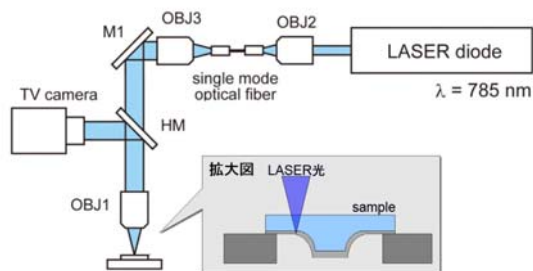


図4 表面プラズモン伝播の評価実験配置図

3 結果と考察

3-1 電場増強効果の評価結果

試料は、 C_{60} 、Ag、石英の3種類の材料からなるため、これらの物質に由来するラマン散乱光と蛍光が生じると考えられる。そこで、①石英基板のみ、② C_{60} /石英、③Ag(50 nm)/石英、④ C_{60} /BK7、⑤ C_{60} /Ag(50 nm)/石英の各試料を準備し、それぞれのラマンスペクトルを測定した。図5に、この測定結果を示す。図中の④で顕著に見られるように、 C_{60} 由来のラマンピークは3本確認できる。1424 cm^{-1} は $H_g(7)$ および $F_{1u}(3)$ 、1464 cm^{-1} は $A_g(2)$ 、1580 cm^{-1} は $H_g(8)$ の各振動モードに帰属される⁷⁾。⑤の試料では特に1580 cm^{-1} のピークがブロードになっているが、これはSERS効果が発生する際に局在化プラズモンポラリトンによる電磁気学的増強機構に加えて C_{60} とAgの間で化学的相互作用(吸着)による電荷移動が生じたためと考えられる。他にもスペクトルの広い領域でバックグラウンドの上昇が見られるが、その影響が比較的少なく C_{60} のモードを反映した1580 cm^{-1} を中心に1555~1596 cm^{-1} の範囲でラマンマッピングを行った。

ラマンマッピングは、スキャン範囲 20 $\mu m \times 20 \mu m$ を1 μm 間隔で計400ヶ所、入射レーザーパワー1.3 mW、一点当たりの積算時間10 secで測定を行った。プローブの形状は、直径22 μm と30 μm の円形マスクで作成した円錐形状の突起と、同心円状の円環マスクで作成したリング付突起を使用した。この測定結果を図6に示す。22 μm 円形および30 μm 円形のパターンでは、突起の近傍でラマン散乱光強度が強くなる(黄緑~黄色)になっていることから、間接的に電場増強効果を確認した。突起の斜面部分でラマン散乱光が弱くなる(青色)になっているのは、Ag薄膜上の C_{60} 分子の選択律が厳しいことによる励起効率の低下および集光レンズで捕捉できる散乱光が弱くなるためと考えられる。同心円状パターンの場合には、突起およびリングの外形がわかる程度にラマン散乱光が強くなっているが、顕著な電場増強効果とまでは

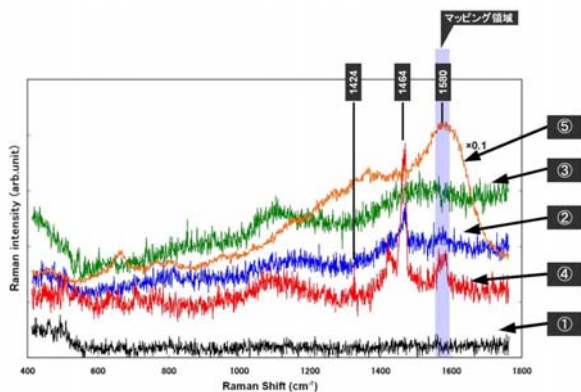
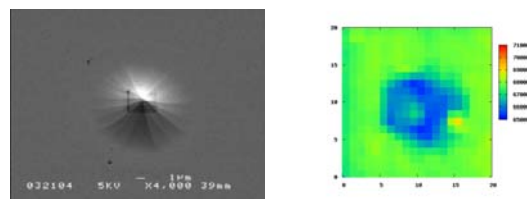
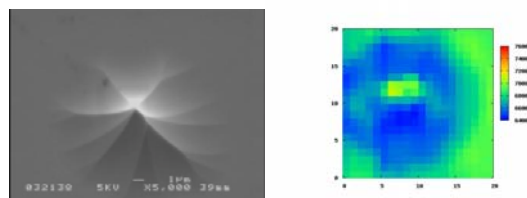


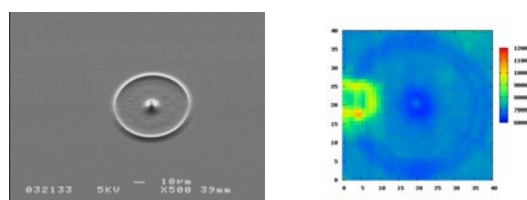
図5 準備した各試料のラマンスペクトル



(a) 円形マスク(直径 22 μm)



(b) 円形マスク(直径 30 μm)



(c) 同心円状の円環マスク(中心直径 30 μm)

図6 プローブのSEM写真とラマンマッピングの結果

言えない。ただし、リング左側に謎の強い散乱体があり、場を乱している可能性も考えられる。ここで、リング部に注目すると、偏光依存性の影響でX方向とY方向で強度分布が異なっていることがわかる。また、30 μm 円形のパターンでも斜面に残った稜のうちX方向に向かったもので電場が増強していることを示すデータが得られた。

3-2 表面プラズモン伝播の評価結果

図7に表面プラズモンの伝播長評価に使用した試料のSEM写真を示す。試料の石英側からP偏光のレーザー光を入射し、斜面に対して入射位置を1 μm ずつ変化させていき、Au薄膜側からエッジ付近の散乱光の様子をCCDカメラで観察した。この結果を図8に示す。図8-(A)~(C)は突起の裾野付近に光が入射している状態、(D)~(F)は斜面への入射角が

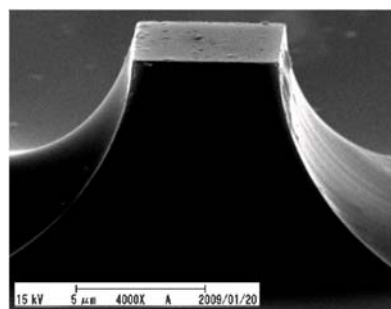


図7 表面プラズモン伝播長評価用の四角形突起

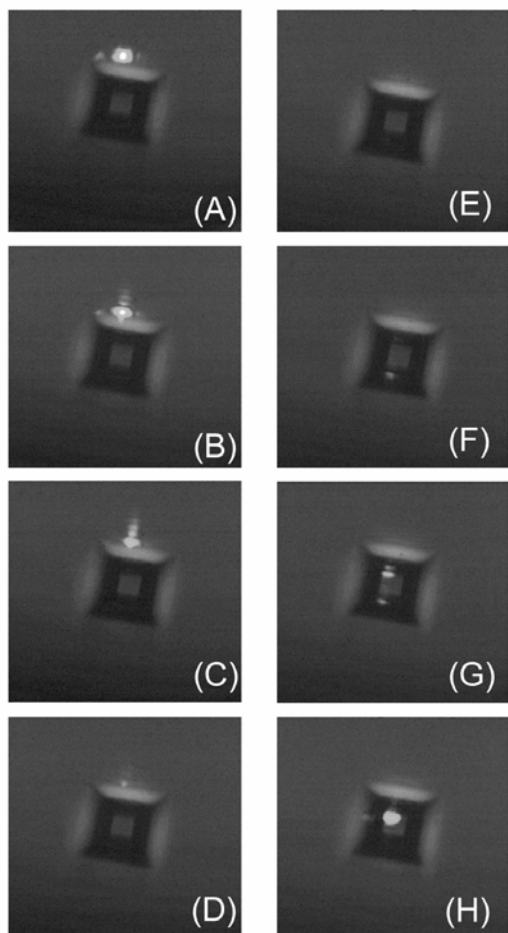


図8 励起光の入射位置の違いによる散乱光の様子

全反射領域の状態、(G)~(H)は突起頂上の平坦部に光が入射している状態である。Transfer-Matrix法によるシミュレーションおよび突起の無いAu薄膜(50nm)/石英試料でのATR実験の結果から、約42°の入射角のとき表面プラズモンが効率的に励起されているはずであり、表面プラズモンが伝播して頂上のエッジにまで到達すればエッジで強く光散乱が生じることが予想される。この条件で入射している位置が(D)~(F)の間で必ず存在するはずであるが、エッジでの散乱光は観測できなかった。写真は(D)~(F)の3枚しか示していないがこの間も連続的に掃引して確認している。

表面プラズモンの伝播が確認できなかった理由について考察する。図9に試料表面のAFM像を示すが、表面粗さRMS 7 nm程度が確認できた。この表面粗さのため、Au薄膜の誘電率の虚部が大きくなっていることが考えられ、表面プラズモンの伝播長が短くなってしまったことが予想される。即ち、表面プラズモンが島状構造に局在しており、適当な大きさの電場増強効果はあるものの表面プラズモンがスムーズに流れない構造になっていることがわかった。

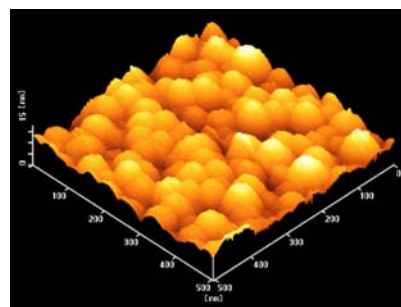


図9 Au薄膜表面のAFM像(表面粗さRMS 7 nm)

4 結言

本報告では、フォトリソグラフィ技術を用いて近接場光学顕微鏡用のプローブを作製し、プローブ先端における電場増強効果の程度と表面プラズモンの伝播効率について評価を行った。鋭い突起を有するプローブの先端では、Agの表面プラズモンの共鳴励起で生じた電場増強効果によるC₆₀分子のラマン散乱光の増強現象が確認できた。また、表面プラズモンの伝播特性の評価を行ったが、表面プラズモンが伝播することを示すエッジでの散乱光を観測することはできなかった。これはAu薄膜の表面粗さが大きく、表面プラズモンがスムーズに流れることを阻害しているためであると考えられる。この対策として、Au薄膜の平坦性向上と膜厚制御が今後の課題であると考えられる。

参考文献

- 1) B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 096101 (2004).
- 2) H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *Phys. Rev. B.* **69**, 155418 (2004).
- 3) N. Lee, R.D. Hartschuh, D. Mehtani, A. Kisliuk, M.D. Foster, A.P. Sokolov, J.F. Maguire, and M. Green, *J. Raman Spectr.* **38**, 789-796 (2007).
- 4) A. M. Michaels, M. Nirmal, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932 (1999).
- 5) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
- 6) B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. Felidj, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. C. Weeber, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 51 (2001).
- 7) Z. Niu and Y. Fang, *Vib. Spectrosc.* **43**, 415 (2007).