

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名: 高機能光和周波顕微鏡の開発

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

水谷五郎 (北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 教授)

### 3. 研究実施概要

光和周波発生(SFG)は、2つの異なる周波数のレーザー光を試料に入射させたときに、両者の和の周波数を持った光が発生する現象であり、非破壊非接触の分析法としての利用が可能である。SFGは対象物質の反転対称性が破れている場合にのみ起こる現象であり、入射光の周波数を分子振動や電子励起に共鳴させることにより特定の分子を選択的に検出することが可能であるため、光学的分析方法の一つとして期待されている。分子振動を観測する分光法としてラマン散乱や赤外吸収の分光法があるが、前者では空間分解能を上げることが可能である反面、反転対称性の破れの検知はできず、後者では波長が長いために高い空間分解能を実現できないという問題がある。これに対してSFGを利用すると空間分解能は波長の短い可視の入射光で決まるため、赤外領域の低周波の振動を可視顕微鏡と同程度の高い空間分解能で観測することが可能になると考えられ、注目されている。

そこで本研究は未だ初期段階にある光和周波(SF)顕微鏡の技術を格段に向上させ、多機能で利便性の高いSF顕微鏡装置とすることを目標として開始された。

当初の計画では、和周波の強度を200倍増強し、それをベースに、

1) 超高真空仕様のポンププローブSF顕微鏡の開発

2) 共焦点光学系SF顕微鏡の開発

3) 磁化誘起信号観察

4) 紫外光による高分解能化

を行う予定であった。

本計画は、精密振動分光に力点を置くために、30psと比較的パルス幅が広く発振周波数幅の狭い赤外波長可変パルスレーザーを採用した点が特徴である。初年度から次年度にかけてこの設備導入を行い、同時に、赤外照射光学系の収差除去やビーム位置の制御の精度向上に努め、短期間で目標の200倍を越える感度向上に成功した。

その後は、基本性能が向上したSFG測定装置を活用して、SF顕微鏡の高性能化、多機能化と具体的な物質現象への応用へ進んだが、力の分散を避けるために3)、4)のテーマは優先度を下げることにした。超高真空対応SF顕微鏡と共焦点SF顕微鏡(掃引方式)に集中して開発を行い、前者では3 $\mu\text{m}$ の空間分解能を初めて達成し、後者でも理論限界の0.45 $\mu\text{m}$ 分解能を実証することができた。

また応用面では、水素吸着シリコン表面とモチゴメにおけるデンプン粒のマッピングに関して成果を上げた。

### 4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

①原著論文発表(国内誌 1件、国際誌 9件)、その他の著作物・総説、書籍 0件

②学会招待講演(国内会議 4件、国際会議 2件)

③学会口頭発表(国内会議 6件、国際会議 2件)、ポスター発表(国内会議 6件、国際会議 17件)

④国内特許出願(1件)、海外特許出願(0件)

⑤受賞 0件、新聞報道等 0件

(A)装置開発について

CREST提案時に目標として掲げていた200倍を上回る270倍の感度向上を短期間で達成した点は高く評価できる。

本計画の進行中に国内の他グループでもSF顕微鏡の研究が進行していたが、いずれも信号強度の得やすいフェムト秒パルスを用いているために周波数分解能は高くない。それに対して本研究ではスペクトル幅の狭いピコ秒光源を採用したことが功を奏し、空間分解能と周波数分解能(共焦点光学系で0.41 $\mu\text{m}$ )を同時実現したユニークな装置となった。また、研究代表者が以前から取り組んできた2倍高調波(SH)像との同時観察を可能にした点は利便性が上がったものとして評価できる。

a)超高真空対応のSF顕微鏡はほとんど開発例がないので、空間分解能3 $\mu\text{m}$ とやや不満足ではあるが、独

自性のある装置と見るができる。

b)大気中共焦点和周波顕微鏡については、ZnS 結晶表面に FIB(収束イオンビーム)加工により作られたテストパターンを観察することによって分解能を評価した。その結果、面内分解能として理論限界に近い  $0.41\mu\text{m}$  (SF 顕微鏡としては世界最高値) が得られた。これにより共焦点顕微鏡の基本性能は達成されたことになり、装置開発の成果として評価できる。

#### (B) 応用計測について

a)超高真空対応の SF 顕微鏡の応用として、シリコン表面に吸着した水素の脱離過程を観察し、光照射による脱離とダングリングボンドの発生を見出した。表面の  $\text{SiH}$  と  $\text{SiH}_2$  が SF で区別できる見通しであったが、 $\text{SiH}_2$  は振動スペクトルに現れなかったので、振動スペクトルの識別という機能が十分に生かせなかった点、空間分解能を本質的な意味で生かせなかった点が惜まれる。このほかにもステップバッチ Si 表面での水素脱離、脱離における空間ゆらぎ、ポンププローブによる時間分解などを試みたが、確たる結果を得るには至っていない。しかし、これまでの研究で、水素の脱離・吸着過程での挙動について、不十分ながらも、その機構を解明できる予兆を見つけており、Si 試料として、空間分解能に適応したテラス幅を持つ試料を選び、水素の吸着、脱離過程における、SFG スペクトルと顕微鏡像の相関をより詳細に測定することで、今後、新しい展開が得られる余地があると認められる。

b)大気中での応用として、モチゴメの観察を行った。その結果、胚と胚乳とその境界でデンプン粒の組成が異なることを示唆する結果を得た。ただ、通常のラマン・赤外顕微法と比較して SF 顕微法が優位であるかについて更なる検証が必要である。SF 顕微鏡分光分布像の解像度で特定できた数  $\mu\text{m}$  の粒子の単位で、相互に組成が異なるという兆候を得ており、今回は分子特定には至らなかったものの、今後の発展の余地が認められる。

#### (C) 成果の発表状況について

研究成果の一部は 8 編の原著論文と 2 編のプロシーディングスによって公表されている。インパクトの高い論文が少ないが、最低限の要求は満たしているといえる。陥没型窓を用いた真空対応顕微鏡で特許 1 件を申請中であり、分野拡大への努力が認められる。

### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

SF 顕微鏡としては周波数分解能が高い点、超高真空対応の SF 顕微鏡と共焦点 SF 顕微鏡を初めて構築した点は評価できるが、応用計測での成果が十分とはいえず、科学技術としてのインパクトを主張するには更なる有用な応用データの蓄積が必要である。

a)超高真空対応の SF 顕微鏡は、シリコン表面における水素や分子の吸着脱離の過程における分子間の相互作用の影響を解明するために役立つ可能性がある。現状性能はミクロン領域の超高真空下の表面現象の検出法の一つと位置づけられる。

b)共焦点 SF 顕微鏡は、深さ方向の情報もミクロン単位で得られることが分かったので、その本領である 3 次元像の再構成が実現できれば有用と思われる。ただし、現状では信号強度が非常に弱いので、実用的な時間内で測定できるようにするには更なる技術革新が必要であろう。

物質現象の解明という観点では、真空対応の SF 顕微鏡を用いて初めて解明される現象や対象が何であるか、まだ示されていないので、評価が難しい。大気 SF 顕微鏡については、モチゴメなどの生物試料に適用可能であれば実用的なインパクトがあるが、現状では通常のラマンや赤外の顕微鏡に比較して、どれくらい生物学的に有用な情報が得られるか不明である。

### 4-3. 総合的評価

本研究の前半、感度の向上までは順調に進み、超高真空 SF 顕微鏡、共焦点 SF 顕微鏡の開発などは、ある程度成功を収めたといえるが、せっかく開発した特徴ある装置の性能を十分に生かした物質現象への応用例が示せなかったのは残念である。

最近になって他研究グループからの類似研究の発表が相次いでいることから、和周波顕微鏡の高度化という目標の設定、着眼点自体は間違っていなかったと思われるが、本計画を推進するにあたって、研究チームの構成、対象とする物質や現象の設定に問題があったことも否めない。CREST 開始直後にグループ内の有力な研究者が転出し、メンバーが安定しなかったこと、期間中の教育業務の負担が重かったなどの不運やハンディがあったことは事実であるが、工夫の余地はあったのではないと思われる。

今後は、装置の完成度を高めると同時に、いろいろな分野の専門家と連携することにより、応用面での学術的価値の高い成果を出していくことを期待したい。