

テラヘルツ分光法の工業材料分析への応用

永 井 直 人

Characterization of Industrial Materials by Terahertz Spectroscopy

Naoto NAGAI

This paper shows some results on the characterization of the industrial materials by THz spectroscopy. The applications for pharmaceuticals, dielectric thin films, polymers, nano-composites, and Si wafers were discussed.

Key words: THz, pharmaceuticals, low-k, polymers, nano-composites

テラヘルツ (THz: 10^{12} Hz) 周波数帯の光は、これまで発振および検出のデバイスが存在しなかったことから、分光学的には未踏周波数とよばれてきた。しかし、近年この問題が克服され、市販の装置が登場するに至っている。さらに、最近では THz 技術が今後 10 年間に重点的に取り組む国家基幹技術のひとつに選定されるなど、注目を浴びつつある¹⁾。THz 周波数帯の定義はさまざまであるが、0.1~100 THz 周波数帯をテラヘルツ周波数帯とよぶ場合がある。この場合は赤外領域が含まれるため、分光学的な議論が重ならないように、0.1~数 THz 域をテラヘルツ周波数帯として、それより高周波数を遠赤外線および赤外領域として議論を進める。本周波数帯にどのような分散・吸収が存在し、どのような応用分野があるのか精力的に研究が行われはじめている。図 1 には、お茶ノ水女子大の富永によってまとめられた、広範な周波数帯におけるテラヘルツ帯の位置づけと分散の起源および典型的な分析手法を示した。THz 領域の特徴は、分子間の振動や緩和による分散・吸収が現れることであるといわれ、他の分光手法では得られない情報に触れることができる可能性がある。おもに医薬・バイオ分野で精力的な研究が行われてきており、糖、アミノ酸や塩基などの分子間相互作用やファンデルワールス力に関する議論^{2,3)}、それらの力に基づく結晶多形の分類などが行われている。また、セキュリティの観点

からも注目されており、麻薬などの識別応用が期待されている⁴⁾。工業材料分析の応用分野を現時点では明確に示すことはできないが、これまでの研究をおおまかに整理して、比較的前向きに取得が期待される情報をまとめると表 1 のようになる。今後、これらの情報を確実にするために、往年の赤外分光法のように多くの材料の測定を行いデータベース化していくことが必要であろう。

1. 原 理

東レリサーチセンターでは、栃木ニコンより装置の貸与を受けて応用探索にあたってきた。本装置は時間領域分光 (time domain spectroscopy: TDS) という方式で、フェムト秒レーザーを低温成長 GaAs 上に作製したダイポールアンテナに照射し、そこから出射した THz パルスを試料に照射し、光路長を逐次変更させたフェムト秒レーザーで光スイッチ方式によりサンプリングすることで透過および反射してきた THz 光を再現するものである。詳細の原理は阪井・谷の総説を参照されたい⁵⁾。この分光法の特徴は THz 光の振動電場を直接測定することから、電場強度だけではなく位相情報も得られる点にある。したがって、複素誘電率もしくは複素屈折率が取得できる。図 2 には、グルタミン酸をテラヘルツ帯で透明なポリエチレン (PE) 粉末に分散させた試料を透過モードで測定し、得ら

(株)東レリサーチセンター (〒520-8567 大津市園山 3-3-7)

(現所属: 新潟県工業技術総合研究所 (〒950-0915 新潟市西區 1-11-1)) E-mail: nnagai@iri.pref.niigata.jp

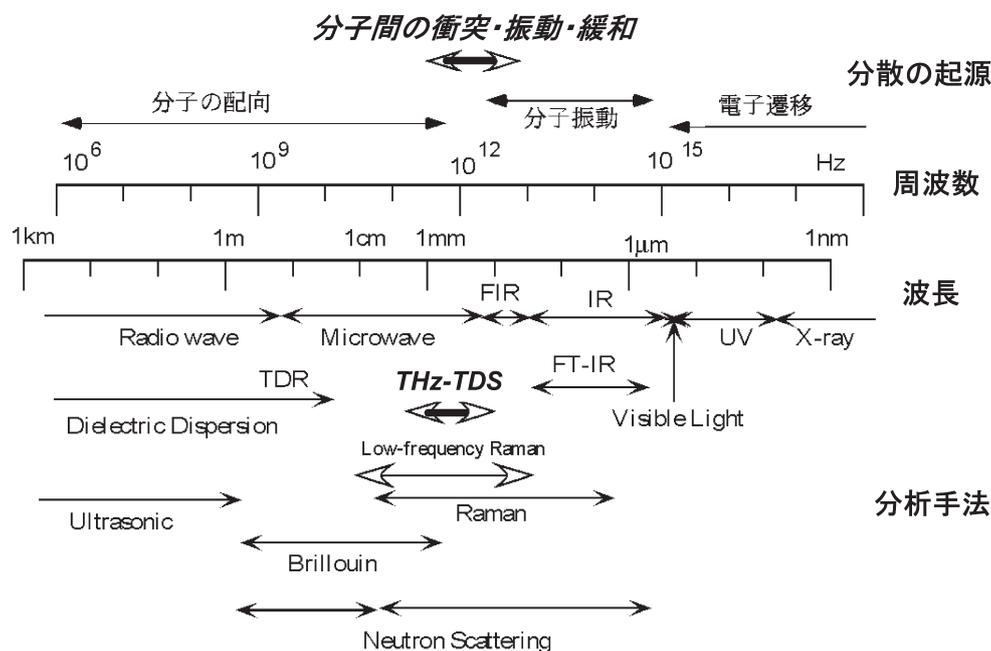


図1 テラヘルツ周波数帯の位置づけと分散の起源および分析手法。

れた透過スペクトルと位相スペクトルより屈折率と消衰係数へ変換した様子を示した。また THz-TDS は、検出に液体ヘリウムを使用することなく、きわめてすばやく測定できる点が長所といえる。今後、フェムト秒レーザーのパルス幅の狭帯化や装置の安定化によって、赤外領域への周波数帯の拡張や微小シグナルの検出が可能になると期待される。

しかし、透過法で簡便に複素誘電率が得られるという点には注意が必要である。それは、ポリマーや粉体を成型した試料などでは、表面のラフネスや試料内部の不均一性による光の散乱によって正しい複素誘電率が得られなくなることがあるからである。この効果は波長が短くなるほど顕著で、THz 分光器が赤外領域に広帯域化するほど重要な

問題となるであろう。したがって、解析では試料厚さによる多重反射と同時に、振幅透過率や振幅反射率に光の散乱も考慮する必要がある⁶⁾。筆者は、得られた透過や反射スペクトルを多重反射、膜厚むら、散乱を考慮し現象論的にフィッティングすることで、誘電率を計算している。図3は、厚さ 600 μm のシリコンウェハの透過および反射スペクトルをシミュレーションしたものである。実線は通常のシリコンウェハの裏面によくみられる程度のラフネスが存在した場合で、点線は理想的に両面鏡面研磨でラフネスが全く存在しない場合のスペクトルである。周波数の低い THz 領域ではその差は少ないが、赤外領域の高周波に向かうほどラフネスによる効果が著しく大きくなるのがわかる。この散乱によって見かけ上、高波数に向かってバ

表1 テラヘルツ分光法の適用分野と得られる情報。

対象材料・分野	取得が期待される情報
半導体 (Si, 化合物)	不純物 (ドナー, アクセプター), 局在振動モード, 格子振動, プラズマ振動 (キャリア密度, キャリヤー散乱)
LSI	配線故障解析
有機半導体 (有機 EL, 有機太陽電池)	プラズマ振動 (キャリア密度, キャリヤー散乱)
セラミックス	誘電率, 格子振動, ソフトフォノンモード
超伝導体	電気伝導, 超伝導ギャップ, 局所超伝導現象
液体, 溶液, 水分	分子の運動性, 吸着
ポリマー	誘電率, 配向特性, 結晶化度, 分子鎖間相互作用
ナノコンポジット	マトリックス/ナノ微粒子相互作用
医薬品	結晶多形, 構造解析
バイオ	構造解析, 分子間相互作用
セキュリティー	麻薬診断, 爆薬診断

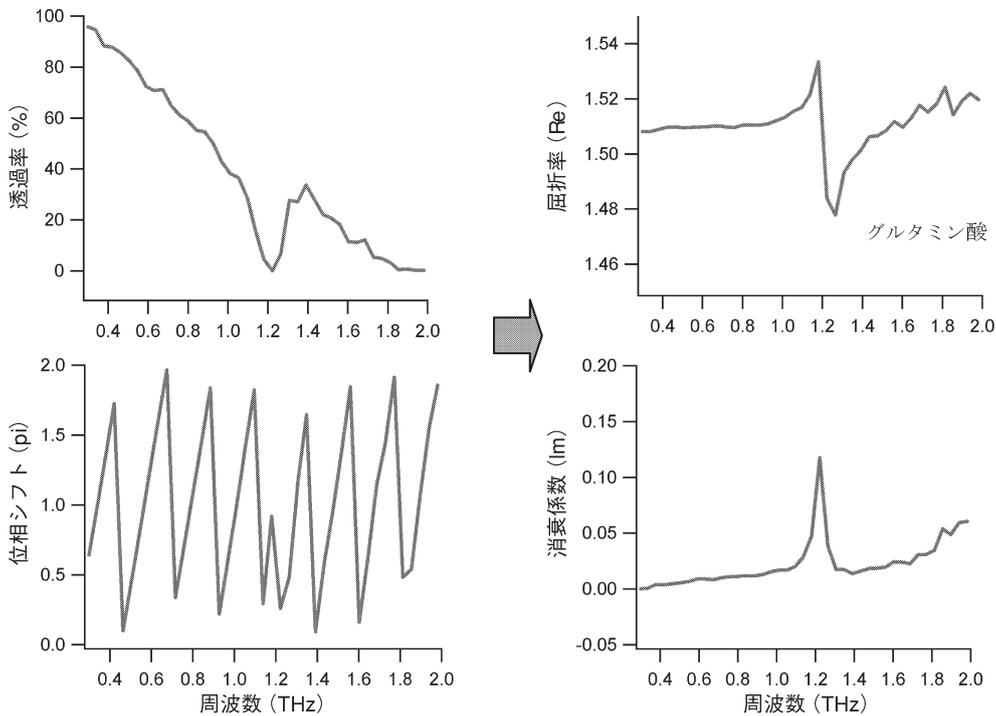


図2 透過、位相スペクトルから光学定数への変換 (グルタミン酸をPEに分散した試料)。

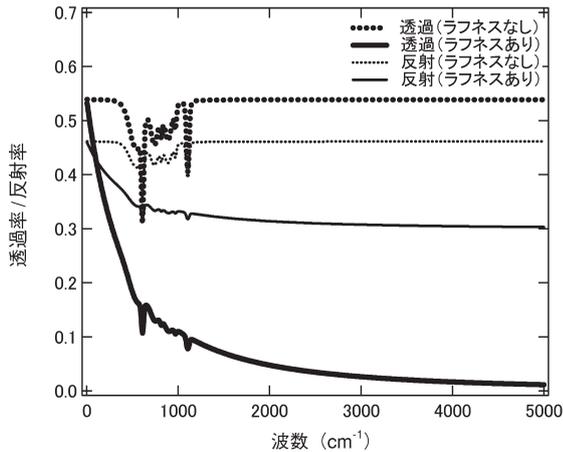


図3 表面ラフネスを考慮した場合のスペクトル変化のシミュレーション。シリコンウェハーにラフネスを導入した場合。

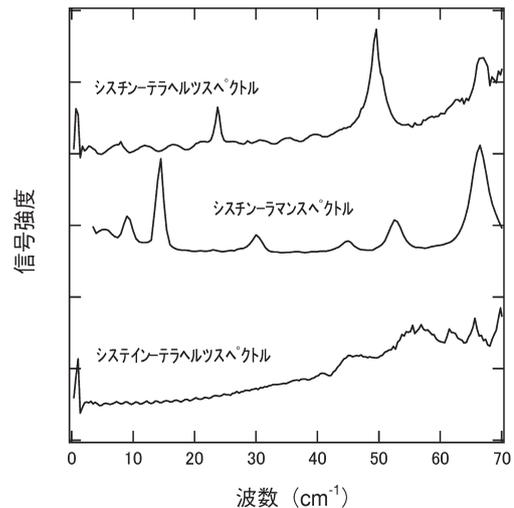


図4 シスチンおよびシステインのTHzスペクトルとシスチンのラマンスペクトル。

ックグラウンド吸収があるようにみえる場合があるので十分注意が必要である。実際の工業材料はシグナルと散乱現象が複合的に重なってスペクトルに現れるため、試料の物質情報とアーティファクトを区別することは容易ではないが重要である。THz分光法は振動電場そのものを検出することから、透過と位相から多重反射のみを考慮して誘電率を計算できる点がメリットであるが、多様な試料形態をもつ工業材料へ応用する場合には注意が必要である。特に、誘電率に変換して定量的な議論を行う場合には注意すべきであろう。

2. 測定例

2.1 アミノ酸、医薬品など

図4には、アミノ酸のひとつであるシスチンのTHzスペクトルを示した。なお、 $1 \text{ THz} = 33.3 \text{ cm}^{-1}$ に対応する、 23 cm^{-1} 付近と 50 cm^{-1} 付近に鋭いピークが認められる。同時にシスチンのラマンスペクトルを示した。ラマンスペクトルとTHzスペクトルは明らかに異なった位置にピークが現れ、選択律が異なることがわかる。THzスペクトル

ルの取得においては、シスチン粉末をそのまま直接ディスク成型したものを透過モードで測定している。シスチンはシステインがジスルフィド結合した二量体であるが、システインとはピーク位置がかなり異なっていることがわかる。さらに、システインの場合は吸収強度が急激に増加するため、PE粉末で十分希釈することでシグナルを得ている。THz領域のこのようなモードは分子のゆれ・回転運動であることも考えられるが、シスチンとシステインの大きく異なるピーク位置と強度の違いは、分子内のモードというよりも分子間の振動モードを反映している可能性を示唆している。

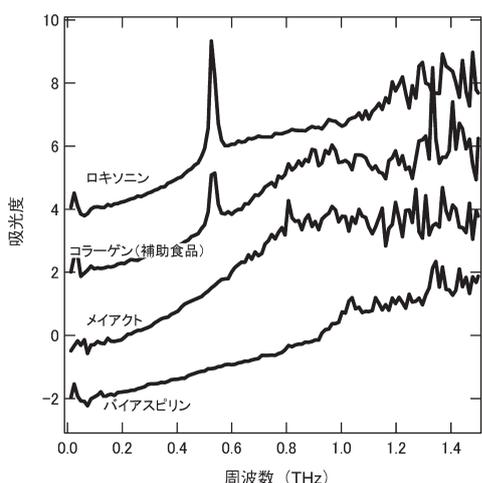


図5 タブレット状薬品のTHzスペクトル。

図5には、医薬品のTHzスペクトルを示した。特に、ここではタブレット状試料の透過吸収スペクトルを示している。1THzより低周波数領域では、比較的透明で特徴的なスペクトルパターンをみることができる。ここでは、原薬そのものではなく市販の薬であるので、賦形剤による吸収が現れている可能性が高いが、原薬ならば結晶多形の分類などに威力を発揮する可能性がある。

図6左には、各種オキシカルボン酸のTHz吸収スペクトルを示した。この狭い周波数帯に特徴的な吸収が現れている。オキシカルボン酸は大きな吸収を示すため、PEで希釈してディスク成型している。一方、図6右には各種芳香族炭化水素のTHzスペクトルを示した。これらは、オキシカルボン酸と異なり、この周波数帯でほとんど透明に近い。PEで希釈することなく、原薬品をそのままディスク成型して1mm程度の厚さにし、ようやく吸収がみえる。ベンゼン環の面広がりが大きくなるほどピークが低波数側にシフトしているように見え、これらのシグナルが面内の振動を反映しているのか面間のモードなのかを明らかにしていくことは興味もたれる。このように、炭化水素系物質のシグナルや水素結合をもつ物質のシグナルを調べていくことは、医薬品や生体系物質を調べていくための基礎データとして有用と思われる。

2.2 絶縁体薄膜の誘電率評価

図7には、誘電分散と吸収の一般概念について示した。紫外線の領域では、原子核のまわりの電子雲が歪むことに

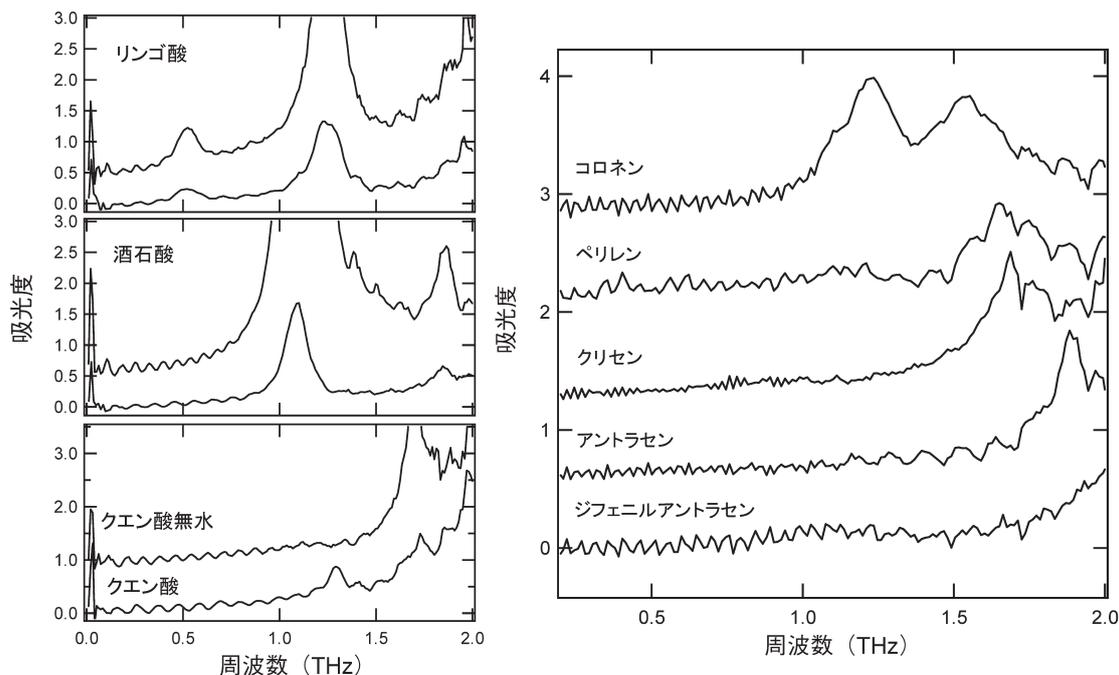


図6 各種オキシカルボン酸のTHzスペクトル(左)と各種芳香族炭化水素のTHzスペクトル(右)。

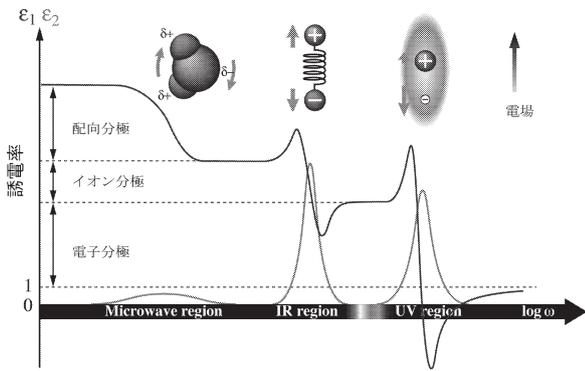


図7 誘電分散と吸収の一般概念図。

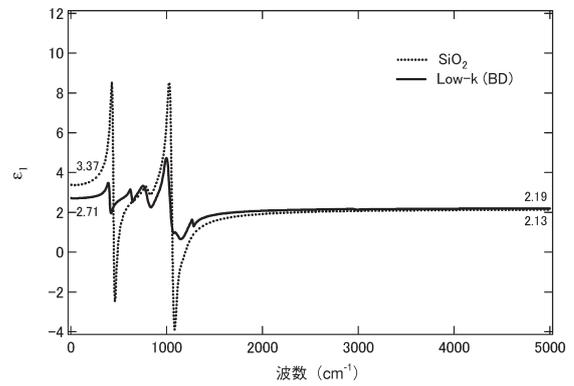


図8 酸化膜と low-k 膜の誘電率実部の周波数分散。

よって発生する電子分極による分散・吸収が現れる。赤外線領域では、原子の相対変位に由来する原子分極（分子分極）が現れる。さらに低周波数では、永久双極子モーメントが電場に応答して並ぼうとする配向分極が現れる。このモデルでは水が描かれているが、水の配向分極はマイクロ波領域に現れることはよく知られている。ところで、近年、LSI 製造においてはさまざまな材料が用いられるようになったが、ゲートやキャパシターでは高誘電率の材料が、層間絶縁膜としては低誘電率の材料が用いられるようになった。LSI は現在、GHz オーダーで動作するものが多く、誘電率の値としてはこの周波数帯のものが必要である。THz 領域に大きな分散がなければ、近似値としてこの帯域の値で代用しても大きな問題はなさそうである。む

しろ、非破壊で簡便に評価できるメリットのほうが大きい。さらに、近赤外領域の誘電率への電子分極成分と分子分極まで考慮に入れた場合の違いまで考察でき、新たな材料開発への指針が得られることが期待される。図8には、Si 基板上的 SiO₂ 酸化膜とブラックダイヤモンド (BD) と呼ばれる低誘電率層間絶縁膜 (low-k 膜) に関してシミュレーションの結果得られた誘電率の実数部の周波数依存性を示した。近赤外領域の2.1程度の誘電率値は酸化膜と low-k 膜で大きな差はないが、低周波の誘電率（すなわち電子分極に分子分極成分が乗った成分）は明らかに酸化膜で大きく、low-k では分子分極による誘電率の増加分をうまく抑えてあることが理解できる。

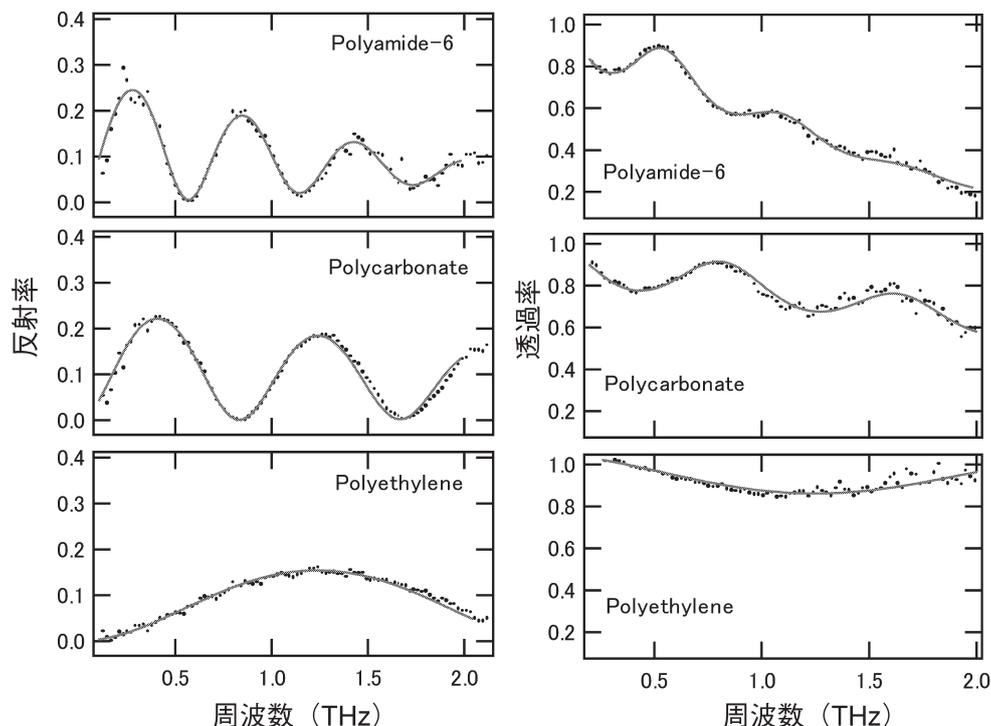


図9 各種ポリマーの反射および透過スペクトル。

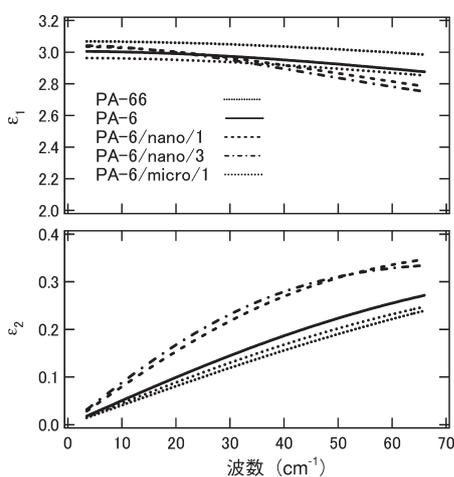


図10 PAおよびPAコンポジットのTHz誘電率. 上図: 実部, 下図: 虚部.

2.3 ポリマー

図9には, いくつかのポリマーの透過および反射スペクトルを示した. スペクトルに認められる波は試料厚さに由来する干渉縞である. いくつかのポリマーは, 高波数側に向かってブロードなバックグラウンド吸収をもっている. これは, アミノ酸などと異なるところである. 透過と反射スペクトルより, 試料の誘電率を計算することが可能である. しかしながら, 先にも述べたように, ポリマーのように試料表面にラフネスがある場合には, 光の散乱による効果を考慮する必要がある. このブロードなバックグラウンドはローレンツ関数でフィッティングをかけることが困難で, 緩和を現象論的に示すデバイ型のスペクトルであらわすことで, 透過と反射の両スペクトルを再現することができる. シミュレーション結果をスペクトル上に実線で示した. これによって, 誘電率の周波数依存性をあらわすことができる. 非極性ポリマーのPEなどでは周波数分散はほとんどないが, 極性基をもったポリアミド (PA) などでは分散が存在することがわかる. また, シミュレーションの結果得られた低周波極限の値は文献にあるようなGHz-MHz帯の値にほぼ一致することから, ここでみられる分散は配向分極による分散に対応するかのように見える⁷⁾. THz領域でみられる分散では, 分極の振動はサブピコ秒からピコ秒オーダーであるため, 水のようなマイクロ波領域に現れる分子全体が回転して配向する分極ではなく, 分子のゆれ, ひねり, 回転のような比較的遅い分子内振動に由来する永久双極子モーメントの配向分極であろうと筆者は予測している. 中性子非弾性散乱などで観測される, いわゆる“ボソンピーク”に対応する可能性もある. ボソンピークの起源は現在でもはっきりしていないが, 少なくとも

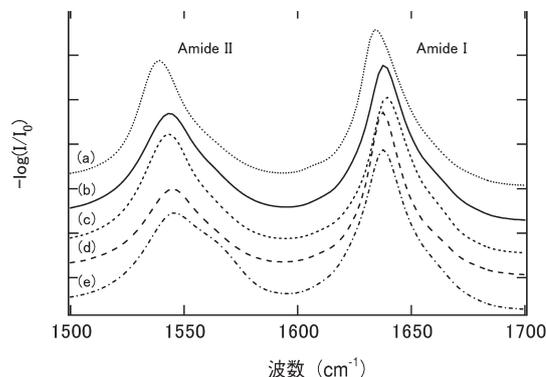


図11 PAおよびPAコンポジットの赤外ATRスペクトル. (a) PA-66. (b) PA-6. (c) PA-6マイクロコンポジット (1%濃度). (d) PA-6ナノコンポジット (1%濃度). (e) PA-6ナノコンポジット (3%濃度).

も, ローカルな振動モードと集団的な振動モードの両者の特徴をもち合わせていることが知られている⁸⁾. ポリマーで極性基をもつ分子に分散が明確にみえ, 配向分極的な分散を示すことから, 分子のゆれ, ひねり, 回転などのローカルな振動モードは振動周期としてはピコ秒オーダーであり, 赤外領域に現れる伸縮や変角振動に比べてかなり遅いため, 分子まわりに極性基があれば, その双極子の影響を受けやすく, 周囲の双極子と相互作用をもちながら集団的な運動様式も伴っているのではないかと思われる. それらがさらに統計的に重ね合わさって, 1つの有効デバイ型として低周波領域に現れているのではないかと予想している.

2.4 ナノコンポジット

以上のようにポリマーのTHzバンドが分子間相互作用を反映しているとしたら, ポリマーナノコンポジットのようにわずかな無機粒子をナノ分散させることで材料の物性が大きく異なるものは, このスペクトル形状になんらかの影響が出てくることが期待される. 図10には, 透過および反射スペクトルをシミュレーションすることによって得られたPAおよびそのコンポジットの誘電率を示した. スペクトルの形状が異なっており, 特に, モンモリロナイトなどのナノ粒子を分散させたナノコンポジットで顕著に異なっている. 一方, ナノ分散しないタルクなどの無機粒子はマイクロコンポジットとよばれるが, このスペクトルはむしろもとのPAスペクトルに近い. このデバイ型の周波数分散を特徴づける緩和時間は, 分子間相互作用を評価するパラメーターになるであろう. また, 分子のどの官能基位置と相互作用しているのかは, 同時に測定されるIRスペクトルでのピーク位置から判別できる. 図11は, THz領域において評価されたデバイ緩和時間が短いものを, 上か

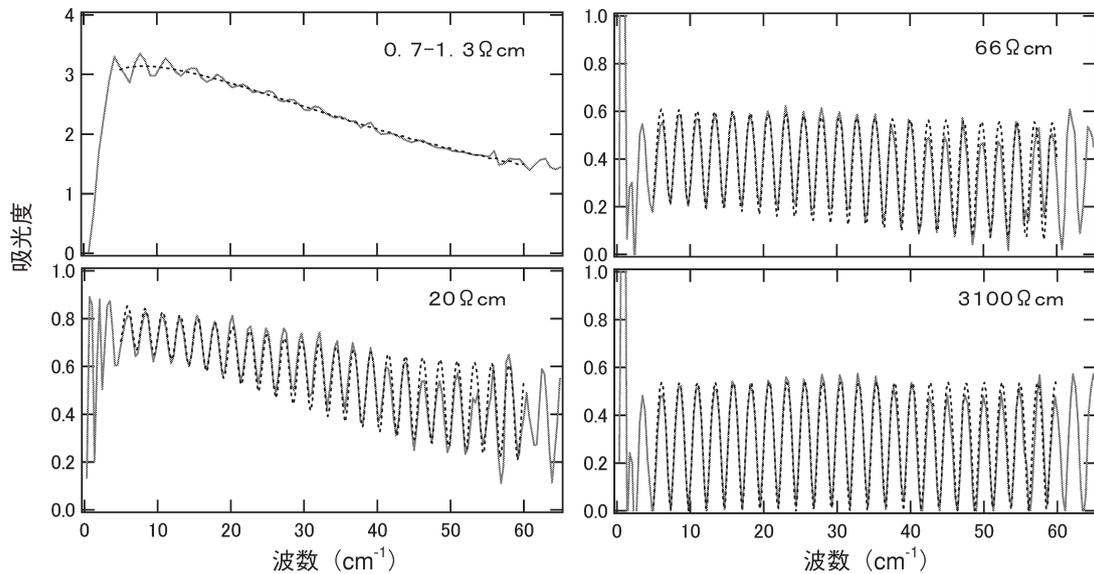


図12 電気抵抗の異なるp型シリコンウェハの吸収スペクトル。実線が測定値、点線が計算結果。

ら順に並べた赤外スペクトルである。ポリアミドのNH基に関するピーク (Amido II バンド) のみ系統的にシフトしていることがわかる⁹⁾。実際、ナノ無機粒子表面は化学修飾されてから分散される。この場合は、無機粒子表面に多数のOH基が存在すると考えられ、それとポリアミドのNH基との相互作用による効果が現れているのではないかと考えられる。

2.5 シリコンウェハー

図12には、p型シリコンウェハのテラヘルツ領域の吸収スペクトルを示した。データで認められる細かい波はウェハの厚さを反映した干渉縞である。試料の電気抵抗が減少するにつれて、スペクトルのバックグラウンドが低波数側に増加しているのを観察することができる。これは自由キャリアの吸収によるもので、ドローデモデルでシミュレーションし、キャリア密度や移動度を計算することができる。図では、点線で計算結果も示してある。高ドープウェハのプラズマ吸収は赤外領域で測定することができるが、通常LSI用で市販されている抵抗域のウェハでは、プラズマ吸収はテラヘルツ帯で現れることがわかる。THz分光法は、多数キャリアの密度のみならずライフタイムに関する情報も得られるため、欠陥に関する情報も得ることができると期待できる。

3. ま と め

テラヘルツ分光法にはどのような物理現象を反映しシグナルが現れ、どのような応用分野があるのか、非常に興味もたれるところである。今後、多くの研究がなされ、他

の分析手法や計算との比較によって検証されていく必要があるだろう。

測定のご協力をいただいた栃木ニコン殿、特に深沢亮一博士には深く感謝いたします。

文 献

- 1) 読売新聞 2005年1月9日記事。
- 2) M. Walther, B. Fisher and P. Uhd Jepsen: "Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared," *Chem. Phys.*, **288** (2003) 261-268.
- 3) B. Fischer, M. Walther and P. Uhd Jepsen: "Far-infrared vibrational modes of components studied by terahertz time-domain spectroscopy," *Phys. Med. Biol.*, **47** (2002) 3807-3814.
- 4) K. Kawase: "Terahertz imaging," *Opt. Photonics News*, Oct. (2004) 34.
- 5) 阪井清美, 谷 正彦: "テラヘルツ光エレクトロニクス", *応用物理*, **70** (2001) 149-155.
- 6) J. Valk, S. van Enckevolt and W. Theiss: *AIP Conf. Proc.*, **430** (1998) 647-650.
- 7) N. Nagai and R. Fukasawa: "Abnormal dispersion of polymer films in the THz frequency region," *Chem. Phys. Lett.*, **388** (2004) 479-482.
- 8) A. I. Chumakov, I. Serqueev, U. van Burck, W. Scirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold and W. Petry: "Collective nature of the boson peak and universal transbosc dynamics of glasses," *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 245508-1-245508-4.
- 9) N. Nagai, T. Imai, R. Fukasawa, K. Kato and K. Yamachi: "Analysis of the intermolecular interaction of nanocomposites by THz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 4010-4012.

(2005年4月15日受理)