

テラヘルツ時間領域分光法と分析化学

半導体にフェムト秒の光パルスを照射して、パルス状のテラヘルツ波の発生や検出を行う研究が世界中で精力的に展開されている。これにより、テラヘルツ時間領域分光法という遠赤外からミリ波にかけての新しい分光法が出現してきた。ここでは、新しい分光法を紹介するとともに、分析化学への応用について展望する。

深 澤 亮 一

1 はじめに

近年、光と電波の境界領域にあるテラヘルツ (1 THz = 10^{12} Hz) 波が注目を集めている。特に、0.1~10 THz (波数にして $3.3\sim 333\text{ cm}^{-1}$) の周波数領域は1990年代に入るとテラヘルツ領域と呼ばれるようになった。この領域は、従来の遠赤外からミリ波にかけての電磁波領域と重なり、この領域の電磁波技術の開発は立ち遅れ、これまで産業的にあまり利用されることはなかった。したがって、この周波数領域は未開拓電磁波領域と呼ばれている。1990年代初頭に、100フェムト秒 ($1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$) 以下の光パルスを発振するレーザーが市販され、様々な研究に手軽に応用できるようになった。その一つとして、半導体にフェムト秒の光パルスを照射して、パルス状のテラヘルツ波 (テラヘルツパルス波) の発生や検出を行う研究が世界中で精力的に展開されている¹⁾²⁾。これにより、遠赤外からミリ波にかけての電磁波技術の新しい分野が開かれている。その中で近年、テラヘルツ時間領域分光法 (THz time-domain spectroscopy, THz-TDS) という新しい分光法が登場してきた。その応用の可能性は、材料分析分野、食品分野、農業分野、セキュリティ分野、バイオテクノロジー分野、医用分野など多岐にわたると考えられており、今後の発展が期待されている。本稿では、THz-TDSを紹介するとともに、将来の可能性を含めながら、その応用についても展望する。

2 テラヘルツ時間領域分光法

2.1 テラヘルツパルス波の時間分解計測

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) は、THzパルス波をサンプルに入射させ、サンプルを透過した後

のTHzパルス波の波形を時間分解計測し、その波形をフーリエ変換することにより周波数ごとの振幅と位相を得るという新しい分光法である³⁾。これまでの分光装置において計測されるのは光の強度に関する情報であったが、THz-TDSでは電磁波の波形そのものを計測する点が異なる。THz-TDSを用いて得られた振幅と位相を解析することにより、サンプルの誘電率や屈折率の周波数依存性を調べることができる。さらに誘電率の周波数依存性の解析から、サンプルの物理的・化学的な性質を探ることができる。また、サブピコ秒 ($1\text{ ps} = 10^{-12}\text{ s}$) の時間分解で超高速現象の観測も可能である⁴⁾。

図1にTHz-TDS装置の基本構成を示す。この計測装置によりTHzパルス波の波形を時間分解計測することができる。フェムト秒レーザーから放射された光パルスは、ビームスプリッターを経てポンプ光とプローブ光に分けられる。ポンプ光はTHzパルス波を発生させるためにTHz波発生素子へと導かれ、一方、プローブ光はTHzパルス波を検出するために検出素子へと導かれる。プローブ光を導く光路上には時間遅延を与えるための可動鏡が置かれている。レーザーから放射される光パルスの繰り返しは数10MHzである。したがって、発生素子から放射されるTHzパルス波も同じ繰り返しで放射される。現在の検出技術では、サブピコ秒という短いTHzパルス波の時間波形を瞬時に計測することは不可能である。THzパルス波の計測法では、同じ波形のTHzパルス波が数10MHzの繰り返しで到来することを利用して、ポンプ光とプローブ光の間に光学的な時間遅延を設けて、THzパルス波の波形を計測するポンプ・プローブ方式を採用している。すなわち、プローブ光を導く光路上の可動鏡を移動させることにより光路長を変化させて、プローブ光が検出素子に到達するタイミングをずらせながらTHzパルス波の振動電場の時間波形を計測する。プローブ光側の光路長を0.3mm変化さ

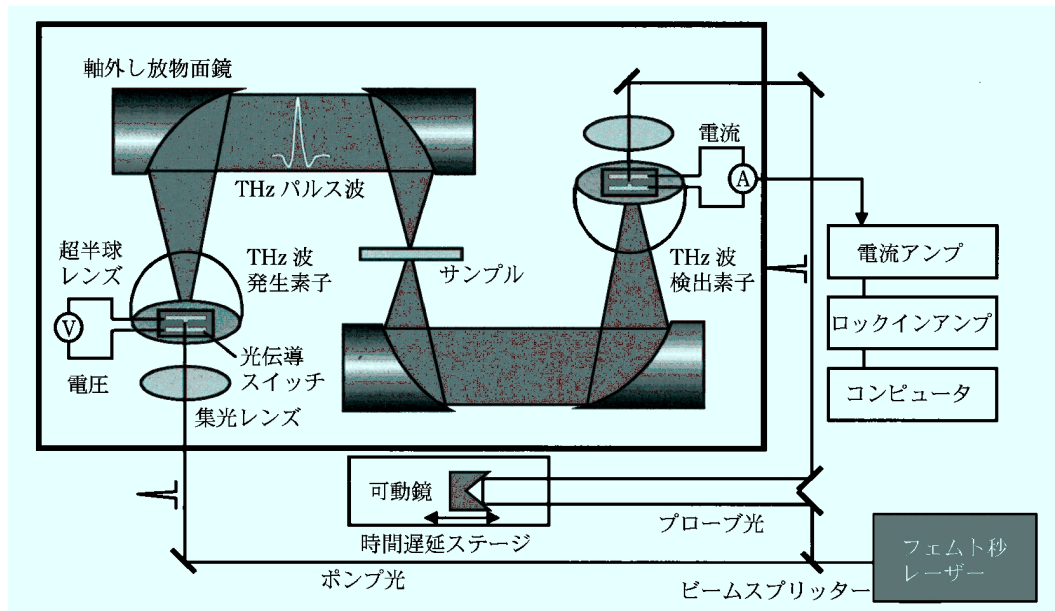


図1 THz-TDS 装置の基本構成

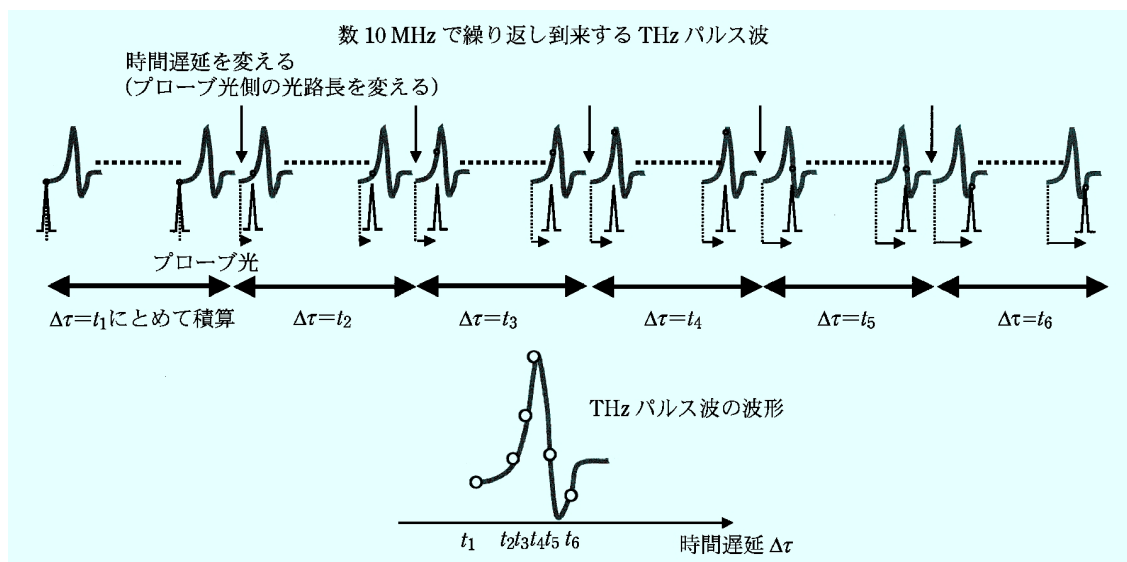


図2 THz パルス波のサンプリングの概念図

せることは、時間にして1ピコ秒変化させることに相等する。図2に、THzパルス波の時間波形のサンプリングを説明するための概念図を示す。時間遅延によってプローブ光が検出素子に到達するタイミング ($\Delta\tau$) を変えながら、繰り返し到来するTHzパルス波の振動電場の波形をサンプリングするしくみとなっている。信号対雑音比 (S/N比) を向上させるために、ポンプ光に光チョッパーで数kHzの変調をかけて、参照信号をロックインアンプに入力することで同期検波を行う。レーザーから放射される光パルスの繰り返しは数10MHzであるので、数kHzの変調に対しては連続光とみなせる。このようにしてTHzパルス波の振動電場の時

間波形を計測することができる。時間波形の再現性は、可動鏡を移動させるためのステージの位置精度に依存する。THzパルス波の検出素子は、フェムト秒レーザーからのプローブ光があたったときのみ動作する仕組みとなっているので、プローブ光と同時にTHzパルス波が検出素子に到来していれば、THzパルス波の波形を計測することができる。計測されたTHzパルス波の時間波形をフーリエ変換することによって、周波数ごとの振幅と位相を得る。図3に測定されたTHzパルス波の時間波形と、それをフーリエ変換することにより得られたスペクトル (振幅の二乗) を示す。そのスペクトルは、0.1~5THzにわたる広い周波数範囲に分布しているこ

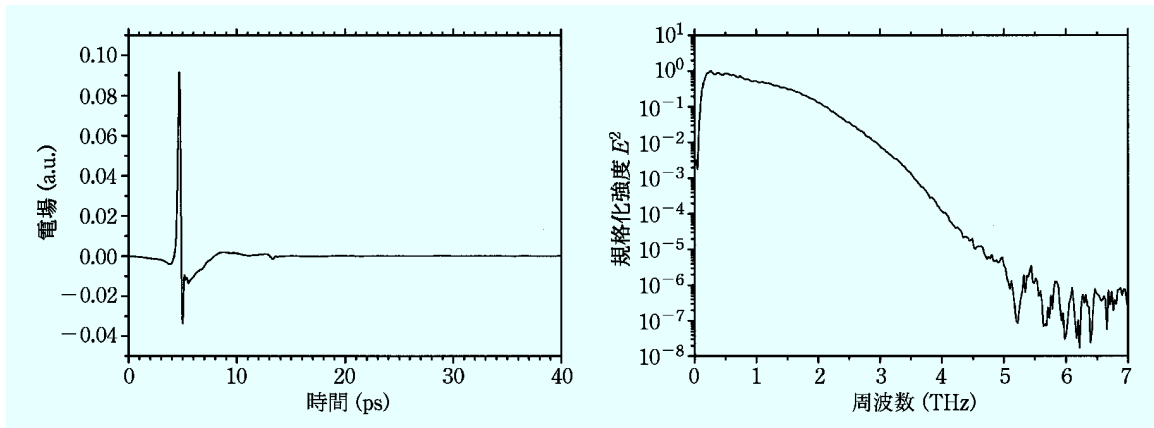


図3 THzパルス波の時間波形とスペクトル

とがわかる。広帯域の発生および検出を行うためには、10 fs 程度の光パルスを用いる必要がある。15 fs の超短パルスレーザーを用いて、60 THz まで広帯域の発生・検出を行った例もある⁵⁾。

2.2 サンプル測定

THz-TDS を用いた分光測定法は透過測定法、反射測定法がある。電磁波の吸収が弱いサンプルは、透過測定法によってスペクトルを得ることができる。透過スペクトル $T(\omega)$ が得られると、 $1/T(\omega)$ の常用対数をとることで吸光度を求めることができる。電磁波の吸収が強いサンプルは、反射測定法を用いてスペクトルを測定する。気体は、気体セルを用いて透過測定法で測定する。固体のサンプルは、平板状にして測定することができる。粉末サンプルは、市販の錠剤成型機で錠剤化してから測定する。透過しにくい粉末サンプルは、THz 周波数領域で透過性の高いポリエチレン粉末と混ぜて錠剤化することにより測定することができる。液体は液体セルを用いて測定することができるが、窓材として吸収の少ない高抵抗シリコンウェハや合成石英などを用いる。水は THz 波を吸収し、THz 波を透過させにくいことが知られているが、液体セルの光路長を短くすることで透過測定を行うことができる。最近の研究によって減衰全反射 (ATR, attenuated total reflection) 測定も可能となった⁶⁾。ATR 測定法は中赤外分光において幅広い分野で使われているが、今後 THz-TDS においても種々のサンプルの測定に威力を発揮するものと考えられる。

2.3 テラヘルツパルス波の発生と検出

テラヘルツ周波数領域の電磁波発生の新しい方法として、超短パルスレーザーを用いて半導体の光伝導スイッチ素子 (photoconductive switch) を励起する方法がある⁷⁾。これは、光伝導スイッチ素子に誘起される超高速電流変調によって電磁波を発生させるものである。近年

のフェムト秒レーザーの発達と半導体作製技術の進歩とともに、THz パルス波の研究が急速に発展してきている。

図4(a)にテラヘルツ波発生素子の構成を示す。テラヘルツ波発生素子は、THz パルス波を発生させる半導体基板と発生した電磁波をコリメートするための超半球レンズから成り立っている。超半球レンズの材料は、一般に吸収損失の少ない高抵抗シリコン (Si) が用いられる。半導体基板は、半絶縁性ガリウムヒ素 (semi-insulating GaAs, SI-GaAs) 上に低温結晶成長させたガリウムヒ素 (low-temperature grown GaAs, LT-GaAs) を用いる。さらに、LT-GaAs 上に合金製の平行伝送線路 (電極も兼ねる) をつけた形になっている。電極中央の張り出した部分は微小ダイポールアンテナとして作用する。アンテナ中央には微小ギャップ (数 μm) があり、ギャップ間には数 10 V の電圧を印加する。微小ギャップに半導体のバンドギャップよりも高い光子エネルギーをもった光パルスを集束させて照射すると、半導体中に光励起キャリア (電子と正孔) が生成され、ギャップ間の電圧でキャリアが加速されて瞬時電流が流れる。ダイポールアンテナから放射される THz パルス波の振動電場は、半導体中に流れる電流の時間微分に比例する。THz パルス波は、誘電率の大きな SI-GaAs 基板側に強く放射される。放射される THz パルス波のパルス幅は 1 ピコ秒程度である。微小ダイポールアンテナのギャップは数 μm で、THz 波の波長 (数 100 μm 程度) に比べて十分小さく、光パルスで励起されたキャリアは集団的に同位相で動くので、THz パルス波はコヒーレントな放射となる。THz 波発生素子からの出力は、印加する電圧、励起レーザー光のパワーに依存する。また、発生した THz パルス波をフーリエ変換して得られるスペクトルは、LT-GaAs 上に形成されるアンテナ形状によっても大きく変化する⁸⁾。THz パルス波の放射強度が印加電圧の二乗に比例することから、素子基板は高い絶縁破壊電圧を持つことが望ましい。また、変調電流を大

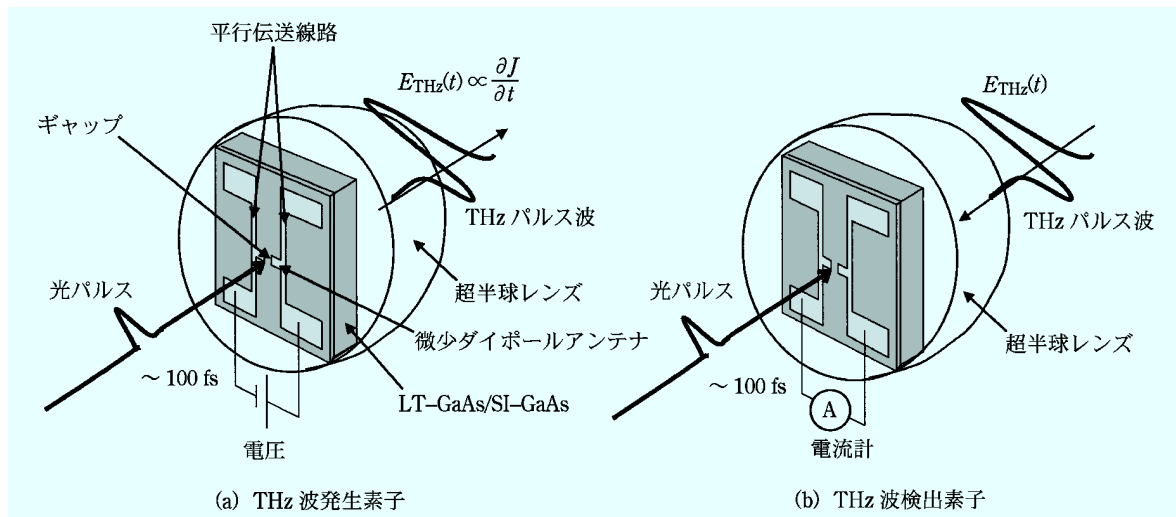


図4 THzパルス波の発生素子と検出素子

大きくとるためにはキャリアの移動度が大きいほうがよい。THz波発生素子用基板の光励起キャリア寿命は必ずしも短い必要がなく、キャリアの生成が急峻であればよい。

THzパルス波は、図4(a)と同じ光伝導スイッチ素子を用いて検出する。光伝導スイッチ素子を検出器として用いる場合には、電圧を印加する代わりに図4(b)のように電流計を接続する。さらに、検出素子のアンテナに基板側からTHzパルス波を集束し、反対側からフェムト秒の光パルスをダイポールアンテナのギャップに集束させながら照射する。光パルスによって半導体基板中に生成されたキャリアはTHzパルス波に伴う振動電場で加速されるので、THzパルス波の振動電場に比例した瞬時電流が流れる。この電流を計測することで、THzパルス波の振動電場の強さを計測することができる。瞬時電流はナノアンペア程度であり、実際には電流計のところに高感度の電流増幅器を接続する。検出素子として利用する基板は、高速応答を必要とするために、キャリア寿命がサブピコ秒のLT-GaAsを用いる。光伝導スイッチ素子はポンプ・プローブ方式と併用することにより、THzパルス波の振幅と位相の検出を可能にする。これらの検出素子は室温動作するので、極低温ボロメータによる検出のように液体ヘリウムなどの冷媒を用いる必要がないなどの簡便さがある。

3 テラヘルツパルス波の分光応用

THz-TDSを用いることにより、サンプルの反射や透過の測定から振幅と位相差の情報が得られ、サンプルの複素屈折率、複素誘電率、複素伝導率などを求めることができる。測定対象は気体⁹⁾、液体¹⁰⁾、固体¹¹⁾、またタンパク質¹²⁾や遺伝物質¹³⁾を含む生体高分子も測定されている。

THz周波数領域の誘電率には、イオン分極や配向分

極が関与している。イオン分極は、電場をかけると結晶中の正イオンと負イオンが相対的に変位することから生じる。また配向分極は、電場をかけると物質中の永久双極子の向きが電場の方向に整列することから生じる。イオン分極が関係した分散は振動的な分散を示すが、永久双極子の配向分極が関係した分散は緩和型の分散を示す。THz周波数領域は、振動現象と緩和現象が混在する領域であるため、大変興味深い物理現象が潜んでいると言える。THz周波数領域における物質の誘電分散や誘電緩和を研究することにより、物質の微視的な構造を明らかにできる。

図5は、種々のポリマー材料のスペクトルから誘電率の実数部と虚数部を求めた例である¹⁴⁾。極性をもつポリマー材料の誘電率の周波数応答が、デバイ緩和型の誘電関数を用いて説明できることから、ポリマー材料の永久双極子による配向分極は、THz周波数領域に存在していると考えられる。また、デバイ緩和型の誘電関数で評価される緩和時間から、ポリマー材料の分子間相互作用などの物性を調べられる可能性がある。最近、THz-TDSを用いて新素材として注目されているポリマー系ナノコンポジットのスペクトルが測定されている¹⁵⁾。ポリマー中にナノ粒子を分散させて、ナノコンポジットを形成させると、緩和時間が長くなることがわかった。緩和時間が長くなるのは、永久双極子の向きが電場の方向に整列するまでに時間がかかることを意味しており、分子間の相互作用が緩和時間に強く影響していると思われる。

また最近の研究で、THz周波数領域のスペクトルには生体高分子の揺れやねじれ、回転といった分子内振動や他の分子との分子間振動があることがわかってきている。生体高分子の成り立ちや化学反応過程に重要な弱い相互作用のエネルギーは、ちょうどTHz波のエネルギーに対応していることは興味深く、THz波を用いる

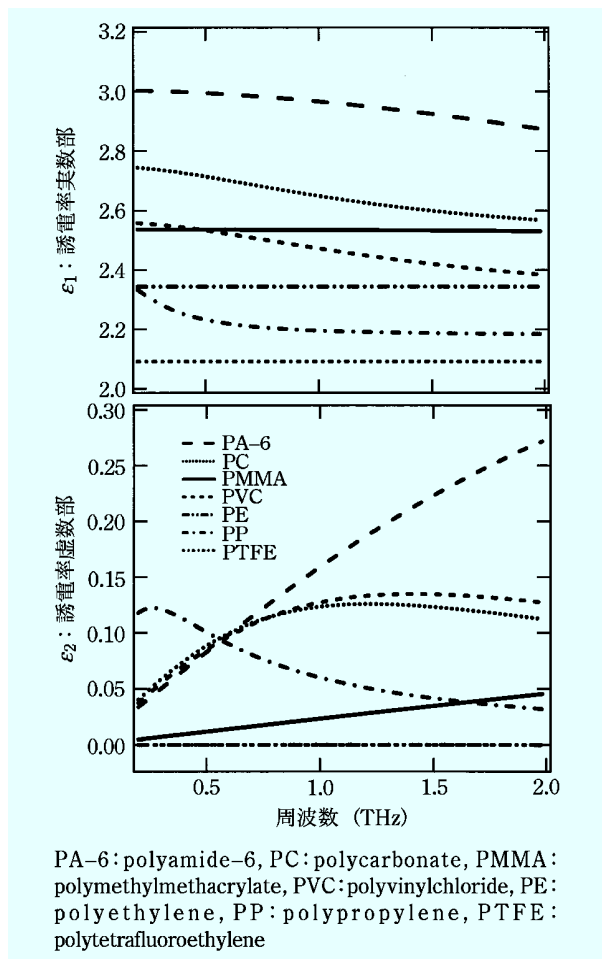


図5 THz-TDSにより測定したポリマー材料の複素誘電率

と分子間の弱い相互作用を調べることができる可能性がある。タンパク質の三次元構造は水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用により安定化されていることは知られているが、THzパルス波をプローブとしてコンホメーションや弱い分子間相互作用を調べることができれば、ポストゲノムで重要と考えられるタンパク質の機能解明のツールとなる可能性もある。

多くのアミノ酸や糖¹⁶⁾などの生体関連物質は、THz周波数領域に吸収バンドをもっていることが知られてきている。図6に生体関連物質のシスチンのスペクトルを示した。鋭い吸収スペクトルが現れていることがわかる。これらのスペクトルをデータベース化していくことにより、生体高分子の巨視的なダイナミクスの解明に寄与できる可能性がある。生体系における生命活動には水は必要不可欠なものであり、生体内の水分子と生体高分子の相互作用を探るためのツールとなる可能性もある。THz周波数領域における水のスペクトルには、水素結合間の双極子による相互作用が反映される¹⁷⁾。

医薬品もTHz周波数領域に吸収バンドをもっていることが知られてきている。これらの吸収バンドのピーク周波数や形状を解析することで、結晶多形を評価した報

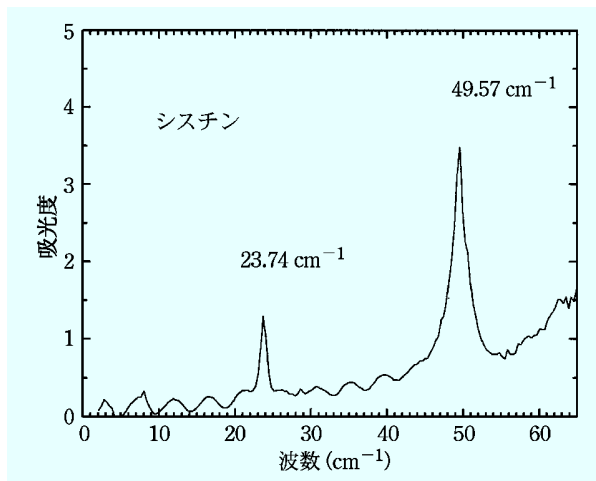


図6 THz-TDSにより測定したシスチンのスペクトル

告もある¹⁸⁾。Bruker OpticsとTeraView（英のベンチャー）は、THz-TDSの医薬品製造プロセスにおける応用展開を目指してシステム開発を進めている。

THz-TDSの応用分野の一つとして食品分野も挙げられる。食品流通の様々な場面での品質管理に応用できる可能性がある。近年、ミネラルウォーター、酒類、卵白、卵黄、市販の栄養食品なども試験的に測定されている¹⁹⁾。将来、食品分野における非破壊分析法の一つとなる可能性がある。

THzパルス波の波形が時間分解で計測できることを利用すると、従来の分光法にない特徴的な測定が可能となる²⁰⁾。図7に、半導体ウエハーを反射測定した場合のTHzパルス波の時間波形を示す。図中①は、ウエハー表面で反射したTHzパルス波である。図中②は半導体ウエハーの裏面反射、③以降はウエハー内部での多重反射の結果遅れてきたTHzパルス波である。これらをそのままフーリエ変換すると、スペクトルには激しい干渉縞が現れ、データの解析を複雑にするが、ウエハー表面で反射したTHzパルス波①のみを用いてフーリエ変換しても、キャリアー濃度や移動度などの物性情報が得られる。このようにTHz-TDSは従来の分光法にない特徴も有しており、材料分析分野において有効な評価法になると考えられる。

4 今後の展望

これまでTHz周波数領域は光と電波の境界領域にあり、従来未踏領域とされてきたが、簡単に室温動作するTHzパルス波の発生・検出素子が開発された結果、THz-TDSやそれを応用したイメージング（画像化）などの先端の計測技術が出現してきている。最近、光ファイバーを用いた小型のフェムト秒レーザーの出現によって実験室サイズのTHz-TDS装置が市販されるようになった²¹⁾。市販の分光装置によって、分析化学関連のユーザーが容易にスペクトルを測定できるように

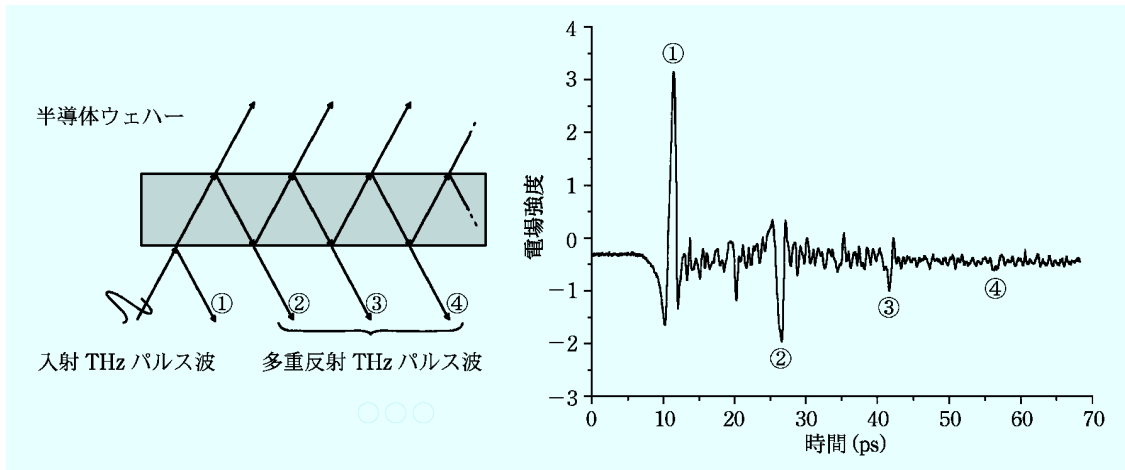


図7 半導体ウェハーからの反射パルス波の時間波形

なっている。

現在、THz波の応用研究が世界的に盛んに行われている状況にある。我が国でも2003年10月に産学官から組織されたTHzテクノロジーフォーラムが設立され、THz技術の産業化を目的とした活動を開始している²²⁾。また、総務省委託のTHz技術動向調査委員会が設置されて、技術動向調査や今後の開発の方向性などの議論が進んできている。THz技術は国の基幹技術戦略として取り上げられる可能性が高く、今後10年以内に産業におけるコアテクノロジーに発展していくものと期待される。1990年代は、主にTHz波の発生と検出に関する要素技術開発が活発に行われてきたが、今後は要素技術開発と並行して、それらの要素技術を集積したユ

ニークな分析システムが登場してくるものと考えられる。それに伴い、各種材料や化学物質のスペクトルデータベースを早急に整備していく必要があると言える。これらのデータベースが整備されていくことにより、確実に応用分野が広がるものと思われる。これらの整備を行うためには、安価で簡便にスペクトル測定ができるような分光システムを構築する必要がある。近赤外や中赤外分光は古くから知られており、現在では産業の様々な分野で応用されるに至っているが、THz波の産業応用を展開する際、最も重要かつ基本的な技術もまた分光である。様々な物質の分光測定を行うことにより物性探査、化学構造解析、定性定量分析、生化学、薬学、医療などの発展に寄与できるであろう(図8)。

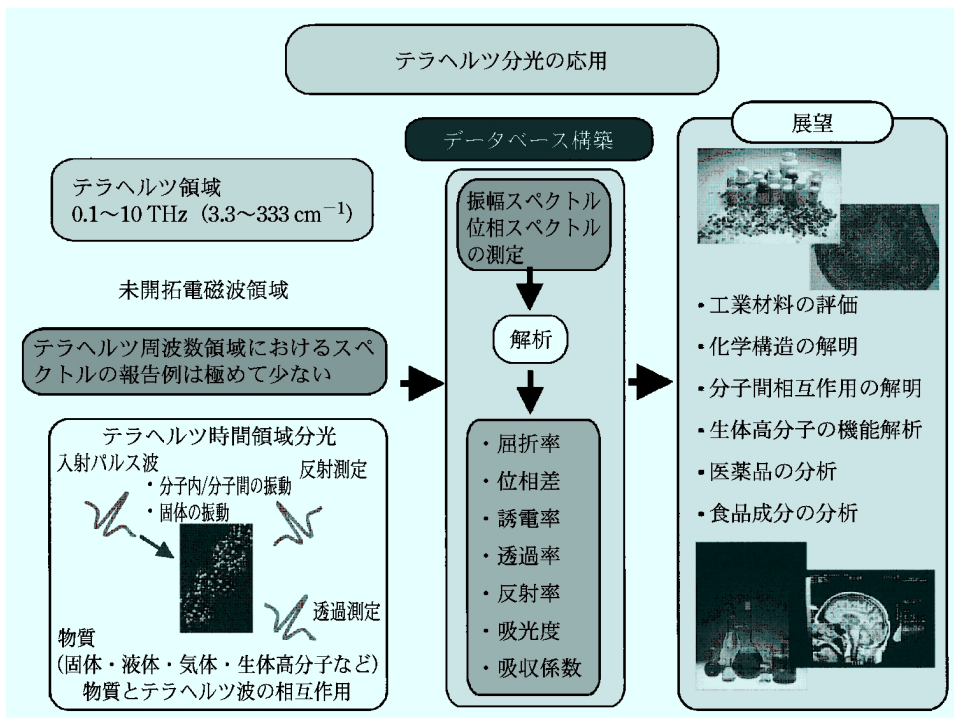


図8 テラヘルツ分光の将来展望

THz波の産業応用で最も期待されているのがイメージングである²³⁾。不可視情報の可視化という観点から、イメージングの研究も世界中で精力的になされている。現在、THzパルス波を用いたリアルタイムイメージング、サブピコ秒の時間分解イメージング、分光イメージングの開発が推進されている。分光イメージングは単に物体の画像を取得するだけでなく、分光スペクトルに基づいて化学組成や物性値の二次元分布を画像化することができる。近年、THzパルス波を用いたコンピュータ断層撮影による三次元イメージングも研究されている。これはT-ray CT (computed tomography) と呼ばれ、物体の二次元投影画像を取得し、画像の再構成を行うことにより断層像を得るものである²⁴⁾。空間分解を向上させるために近接場光学と組み合わせる研究もなされ、ナノメートル程度まで空間分解を向上した報告もある²⁵⁾。将来的に、細胞、ナノ材料、半導体微細構造などの分光やイメージングを行える可能性があり、さらに応用分野が広がると予想される。

THz-TDSは新しい分光法であり、様々な応用が考えられる一方で、ほとんど一般に知られていない。近い将来、安価で簡便に使える普及型THz-TDS装置が市場に登場すると思われ、これを用いて多くのスペクトルが測定され、応用分野が広がるものと考えられる。THz周波数領域は未開拓電磁波領域と呼ばれることからわかるように、潜在的なニーズが潜んでいると思われるが、手軽に使える分光装置がなかったために開拓が遅れていた。今後、THz-TDSが基礎科学や産業分野における分析法として広がっていくことを期待したい。

謝辞 THz-TDS装置開発の初期段階で、ご指導いただいた旧郵政省通信総合研究所の阪井清美博士、谷正彦博士(現大阪大学)に感謝の意を表します。日頃、THz-TDSによる応用分野の開拓のために、ご協力いただいている(株)東レリサーチセンター構造化学第1研究室長の永井直人博士、熊沢亮一氏に感謝いたします。また、(株)栃木ニコンのTHz-TDS装置開発チーム技術リーダーの福島一城氏、開発担当の黒尾真一氏、赤堀洋道氏、吉田知弘氏、山田大介氏、設計担当の叶内義紀氏との日頃の議論に感謝いたします。

文 献

- 1) 阪井清美, 谷 正彦: 応用物理, **70**, 149 (2001).
- 2) D. R. Grischkowsky, D. Mittleman: "Sensing with Terahertz Radiation", Ed. by D. Mittleman, OPTICAL SCIENCES, Vol. 85, p. 1 (2003), (Springer, Berlin Heidelberg).

- 3) 阪井清美: 分光研究, **50**, 261 (2001).
- 4) M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer: *Phys. Rev. B*, **62**, 15764 (2000).
- 5) 河野俊介, 谷 正彦, 阪井清美: レーザー研究, **30**, 353 (2002).
- 6) H. Hirori, K. Yamashita, M. Nagai, K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1287 (2004).
- 7) P. R. Smith, D. H. Auston, M. C. Nuss: *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 255 (1988).
- 8) M. Tani, S. Matsuura, K. Sakai, S. Nakashima: *Appl. Optics*, **36**, 7853 (1997).
- 9) H. Harde, D. Grischkowsky: *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 1642 (1991).
- 10) J. T. Kindt, C. A. Schmuttenmaer: *J. Phys. Chem.*, **100**, 10373 (1996).
- 11) D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Exter, Ch. Fattinger: *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 2006 (1990).
- 12) A. Markelz, S. Whitmire, J. Hillebrecht, R. Birge: *Phys. Med. Biol.*, **47**, 3797 (2002).
- 13) B. M. Fischer, M. Walther, P. U. Jepsen: *Phys. Med. Biol.*, **47**, 3807 (2002).
- 14) N. Nagai, R. Fukasawa: *Chem. Phys. Lett.*, **388** 479 (2004).
- 15) N. Nagai, T. Imai, R. Fukasawa, K. Kato, K. Yamauchi: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4010 (2004).
- 16) M. Walther, B. M. Fischer, P. U. Jepsen: *Chem. Phys.*, **288**, 261 (2003).
- 17) C. Ronne, L. Thrane, P.-O. Astrand, A. Wallqvist, K. V. Mikkelsen, S. R. Keiding: *J. Chem. Phys.*, **107**, 5319 (1997).
- 18) P. F. Taday, I. V. Bradley, D. D. Arnone, M. Pepper: *J. Pharm. Sci.*, **92**, 831 (2003).
- 19) 深澤亮一: 食品工業, **47**, 80 (2004).
- 20) 宇佐見譲, 岩本敏志, 赤堀洋道, 津村直希, 深澤亮一, 阪井清美: 分析化学, **52**, 455 (2003).
- 21) 深澤亮一: 食品工業, **47**, 55 (2004).
- 22) <http://www.technova.co.jp/teratech/>
- 23) D. Mittleman, R. H. Jacobsen, and M. C. Nuss: *IEEE J. Quantum Electron.*, **2**, 679 (1996).
- 24) B. Ferguson, S. Wang, D. Gray, D. Abbot, X.-C. Zhang: *Optics Lett.*, **27**, 1312 (2002).
- 25) H. T. Chen, R. Kersting, G. C. Cho: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3009 (2003).



深澤亮一 (Ryoichi FUKASAWA)

(株)栃木ニコン Rayfact 事業部 (〒324-8625 栃木県大田原市実取770)。新潟大学大学院自然科学研究科博士課程修了。学術博士。◀現在の研究テーマ▶テラヘルツ波を用いた分光及びイメージング装置の開発。◀趣味▶田舎暮らし。
E-mail: fukasawa.phys@nikon.co.jp