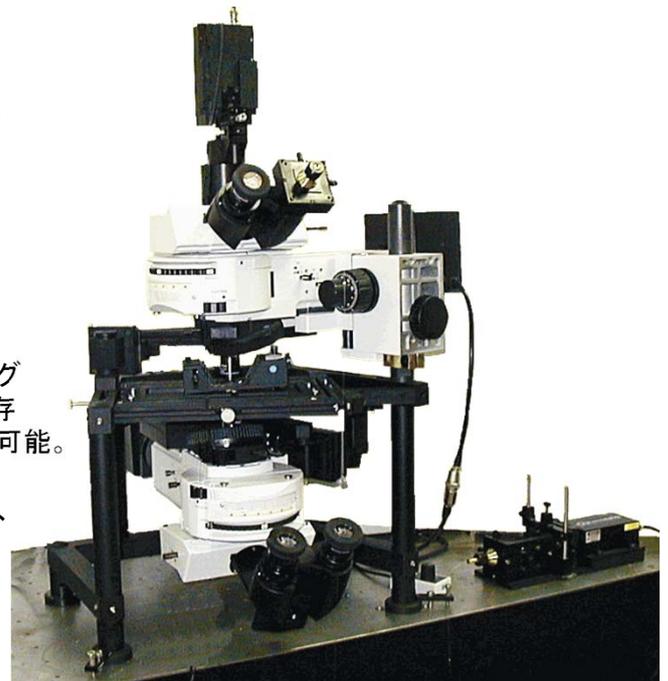


# AFM-Raman/TERSアプリケーション

Nanonics社製MultiViewシステムは光学測定に干渉しない構造を持った唯一のシステムです。こちらは、Renishaw社製inVia ラマンマイクロスコープと、MultiViewシステムを組み合わせたアプリケーションです。

## 特長

- AFMのフィードバック機構を用いてレンズ-サンプル間距離をnmオーダーで一定に保つことにより、
  - － 共焦点レーザー顕微鏡と同様に空間分解能が向上
  - － レーザースポットが常にサンプル表面にくるようにするため、ラマン強度をサンプル表面形状の影響を受けずに正確に測定可能
- AFMイメージから任意の場所を選択し、特定の場所での顕微ラマン分光が可能
- AFMスキャンと同時にラマン分光を行い、ラマンマッピングイメージを作成可能。各測定点でラマンスペクトルが保存されており、任意の波数でのマッピングイメージが作成可能。
- Nanonics社製Raman Enhanced probeを用いることにより、TERS測定が可能
- 市販の顕微ラマン装置への組み込みが可能  
Renishaw、Jobin Yvon、セキテクトロン※、フォトンデザイン※の各製品とのインターフェースソフトウェアあり



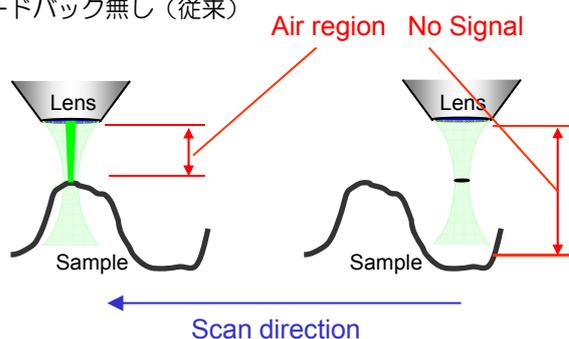
MultiViewシステム+デュアル顕微鏡(オリンパスベース)

※現在開発中

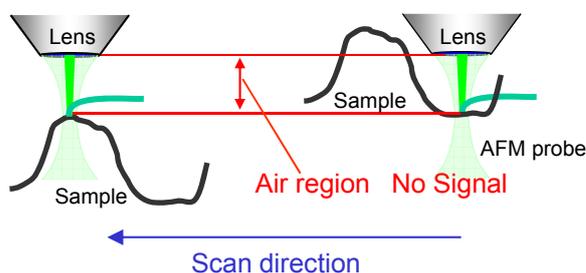
## AFMフィードバックによるラマン分光 (On-Line AFMラマン)

### ●ラマン強度の比較

AFMフィードバック無し (従来)



AFMフィードバック有り



マイクロラマンを含む共焦点顕微鏡の問題点として、サンプル表面の照射範囲が表面形状によって変化し、それによりラマン強度分布が変化することがあります。

また、サンプルをレンズに対して平行に設置することは出来ませんので、フラットなサンプルでも同じ問題が生じます。

これは、AFMフィードバックを行うことにより解決できます。

AFMプローブがサンプル表面をスキャンするとき、AFMのスクャナーはプローブを常にサンプル表面に接するよう、Z軸をコントロールしています。

このフィードバック機構を採用することにより、サンプル表面-レンズ間の距離がnmオーダーで一定に保つことが可能です。

これにより、照射範囲がどのような表面形状でも常に一定になり、表面形状によるラマン強度の変化を無くすことが出来ます。

また、AFMイメージを取得すると同時にラマン分光を行うことも可能です。

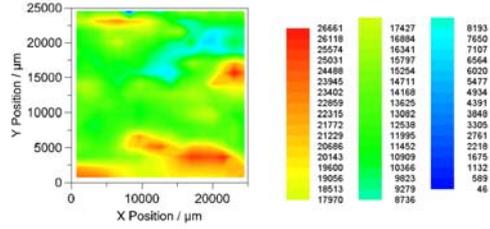
## DLC膜のAFM/ラマンマッピングイメージ①

AFMフィードバックにより、表面形状の影響を受けずに、正確なラマン強度を測定することが可能です。

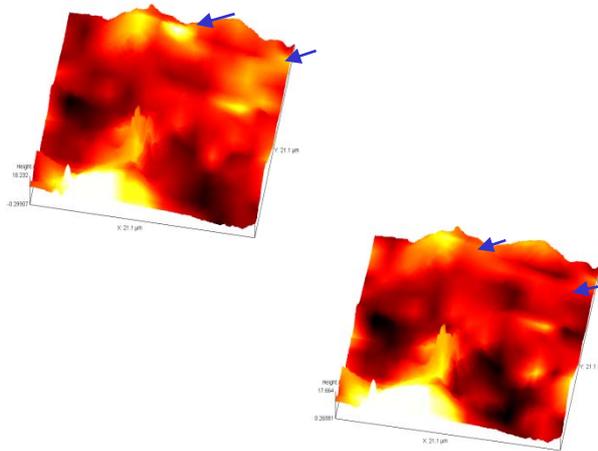
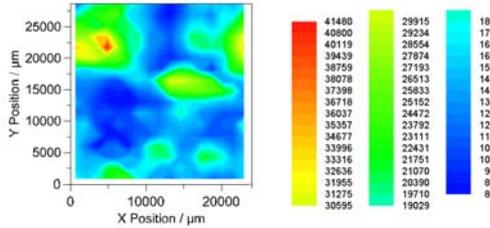
イメージはDLC膜表面のラマンマッピングイメージ ( $1334\text{cm}^{-1}$ )で、上がAFMフィードバック有り、下がAFMフィードバック無しでの測定結果です。測定箇所は全く同じです。

フィードバック有りの場合は、正確に表面からのラマン強度を測定していますが、フィードバック無しの場合は、サンプル表面での励起光のスポットサイズがサンプル形状により変化するため、このような大幅な変化が生じています。

## AFMフィードバック有り



## AFMフィードバック無し



## DLC膜のAFM/ラマンマッピングイメージ②

AFMとラマンマッピングの二つの測定を、同時に、同じ位置で行うことができるので、形状とラマン光の正確な比較が可能です。

イメージはDLC膜表面のAFMイメージとラマンマッピングイメージを重ね合わせたものになります。(3次元形状がトポグラフィ像、色がラマン強度を表しています。)2つのイメージは両方とも同じ場所を見していますが、右図が $1334\text{cm}^{-1}$ で、左図が $1525\text{cm}^{-1}$ でラマンマッピングしたものです。青い矢印で大きな違いがあることが分かります。

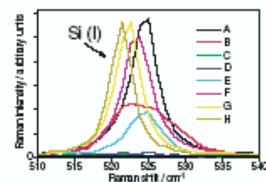
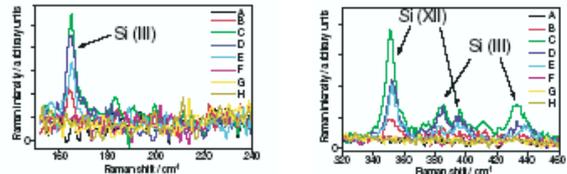
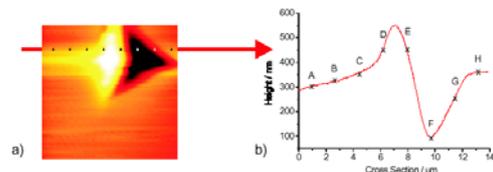
## Siナノインデンテーション

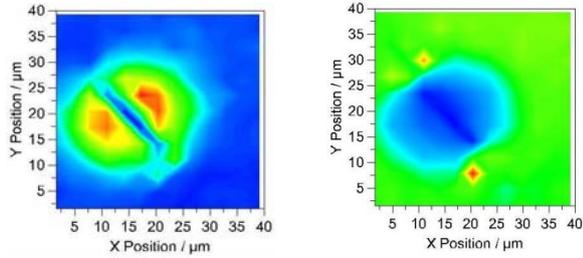
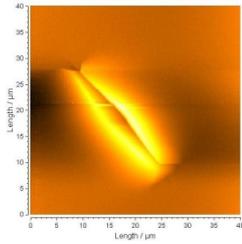
On-Line AFMラマンとナノインデンテーションの組み合わせは、材料物性において、非常に有効です。

取得したAFMイメージから任意の場所を選択し、On-Line AFMラマン測定を行います。

イメージは、ナノインデンテーションを行ったSiのOn-Line AFMによるひずみ測定です。上(a)がSi表面のトポグラフィ像、上(b)がその断面図です。下の3つが断面図上のA~H点でのマイクロラマン測定によるスペクトルになります。

ラマンスペクトルより、インデンテーションによるSiフェイズの変化、ストレスによるピークのシフトが見受けられます。





### ナノインデンテーションパターンのAFM/ラマンマッピングイメージ

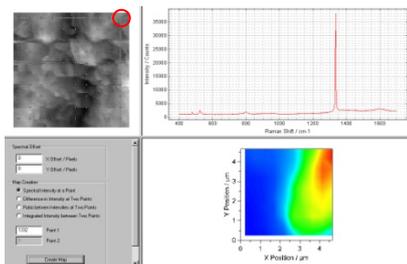
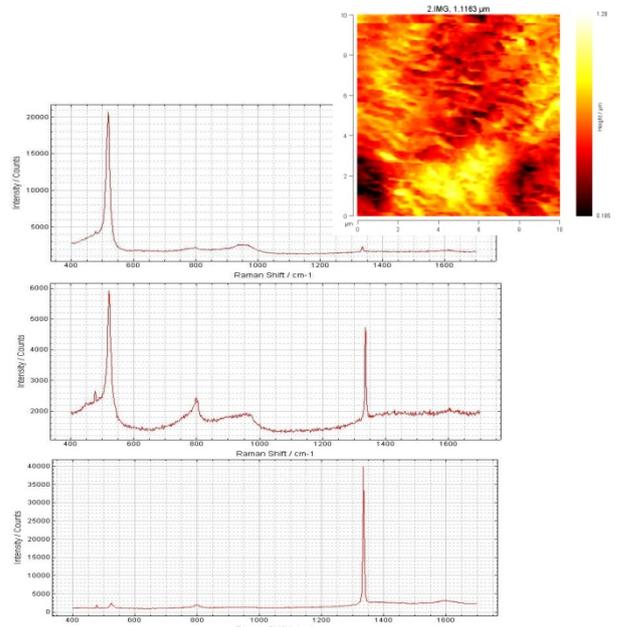
ナノインデンテーションを行ったSiサンプルのOn line AFM及びラマンマッピング測定の実例です。今回の測定は、Nanonics社製MultiView3000ダブルプローブシステムで測定しました。一本のプローブでナノインデンテーション、もう一本のプローブでAFM/ラマン測定を行うことが可能です。

上部イメージはSi表面のトポグラフィ像、下部が同じ位置でのラマンマッピングイメージです。ラマンマッピングイメージについては、右が520cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ、左が523.7cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージになります。この結果から、ナノインデンテーションによるSiのストレスの状況が確認できます。

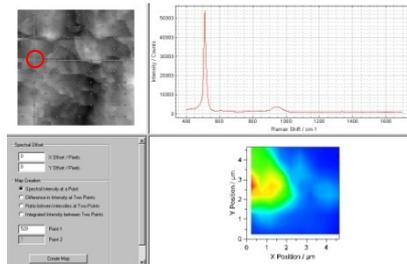
### Si-SiC-Diamond-Graphite複合サンプルのAFM/ラマンイメージング

Si/SiC/Diamond/Graphite複合サンプルでのAFM/ラマン測定例です。右図はサンプル表面のトポグラフィ像と、任意の場所での顕微ラマンスペクトルです。ここで520, 795, 1332, 1500 cm<sup>-1</sup>の4つのピークが見られます。

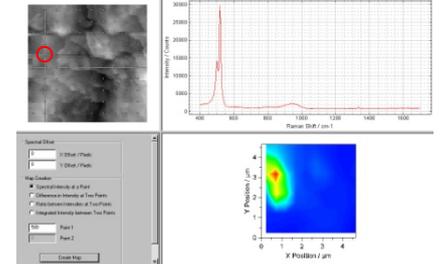
下図がAFMラマンで測定して作製した、500, 520, 795, 1332, 1500 cm<sup>-1</sup>の各ピークでのマッピングイメージになります。



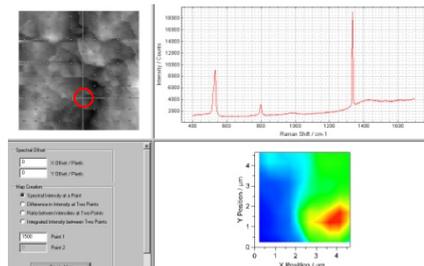
1332cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ



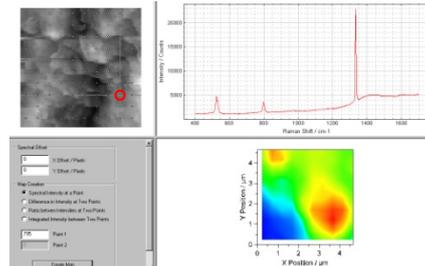
520cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ



500cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ

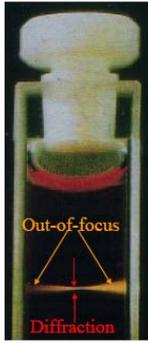


795cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ



1500cm<sup>-1</sup>でのマッピングイメージ

## ●On-Line AFMによる分解能向上



Out of focus光

従来の光学顕微鏡の空間分解能はXY軸で $\sim 0.5\mu\text{m}$ 、Z軸が $\sim 1.6\mu\text{m}$ になります。

それに対し、共焦点顕微鏡の空間分解能は、XY軸で $\sim 0.25\mu\text{m}$ 、Z軸が $\sim 0.7\mu\text{m}$ になります。照射スポットサイズ、どちらも $\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度です。

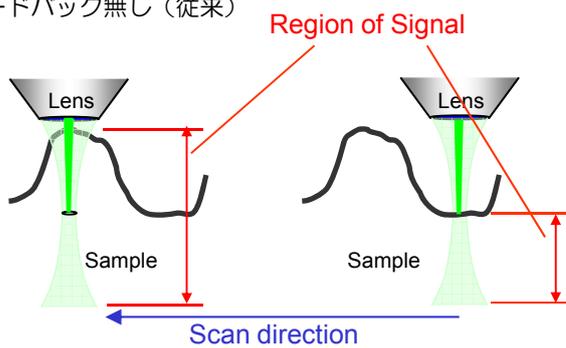
共焦点顕微鏡の空間分解能が向上するのはスポットサイズが小さくなるためではなく、ピンホールを顕微鏡内に組み込むことにより、Out of Focus光を減らすことが出来るためです。

On-Line AFMでも同様の効果があります。

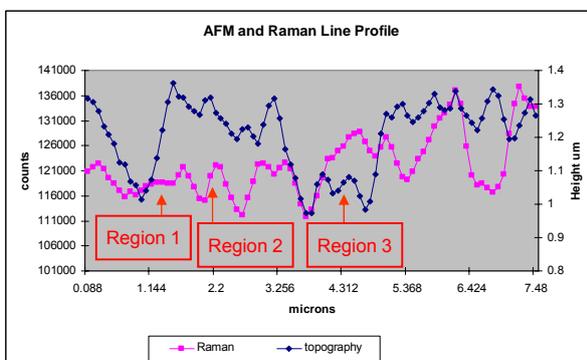
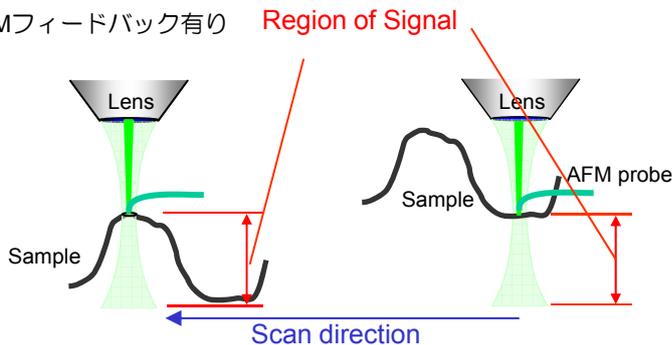
AFMプローブがサンプル表面をスキャンするとき、AFMのスキナーはプローブを常にサンプル表面に接するよう、Z軸をコントロールしています。

これより励起光の焦点位置が一定になるので、Out of Focus光を減らすことになり、その結果としてラマンの空間分解能が向上します。

AFMフィードバック無し（従来）



AFMフィードバック有り



### TiCN膜のラマンラインスキャンプロファイル

On-Line AFMラマンでは、微小ピッチでラインスキャンを行い、それぞれの点でのサンプル高さとする波数でのラマン強度を比較することが可能です。

イメージは、TiCN膜表面を85nmピッチでラインスキャンを行ったものです。青線がトポグラフィ、紫がラマン強度になります。Region 1では、トポグラフィは $\sim 0.4\mu\text{m}$ の変化がありますが、物質の混合状況に変化が無いため、ラマン強度は一定です。Region 3では、トポグラフィは本質的に一定ですが、混合状況が急激に変化していることがラマン強度に表れています。Region 2では、トポグラフィは170nmピッチで変化がしており、ラマン強度も同様に変化しています。また、このデータからラマンの空間分解能は170nm近辺であるといえます。

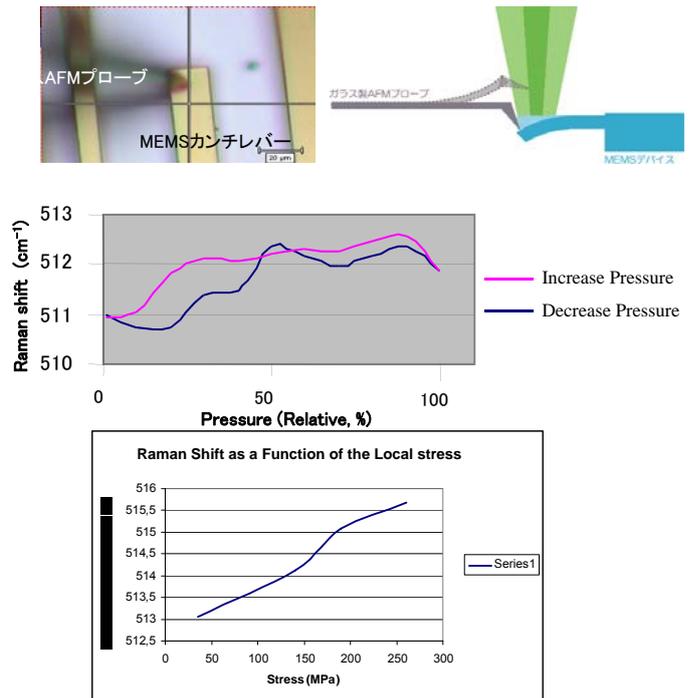
## ●On-Line AFMによるその他のアドバンテージ

### Siのひずみ測定

ガラスAFMプローブで測定物に圧力を加えながらラマン測定を行うことにより、測定物のひずみ測定が可能になります。

今回はSiのMEMSカンチレバーにガラスAFMプローブで圧力を加えていったときの、ラマンピークの変化を測定しました。

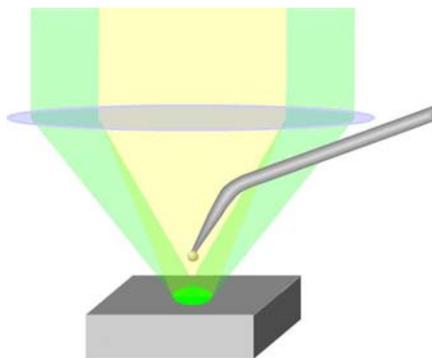
上図が光学顕微鏡像、中図が圧力を加えて、再度減らしていったときのラマンピークの変化、下図が外部からの圧力に対するラマンピークのシフト量を示しています。



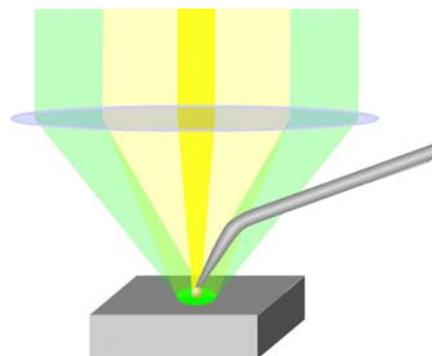
## Tip Enhancedラマン (TERS)

プローブがサンプル表面にコンタクトすると、Agとサンプル表面での共鳴効果により、パーティクルの接している領域から増強したラマン光が検出されます。

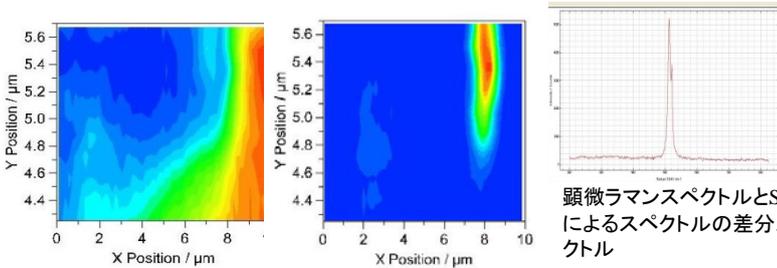
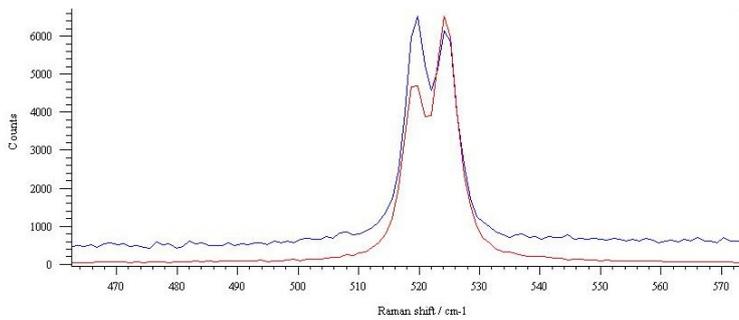
Nanonics社はEnhancedラマン(TERS)向けに、Ag/Au粒子プローブを供給しています。こちらはナノピペット先端にナノ粒子を形成させております。通常のNanonics社製プローブと同様、先端が露出している構造ですので、金属顕微鏡下で使用できます。



プローブがサンプル表面に接していない状態



プローブがサンプル表面にコンタクトした状態



顕微ラマンスペクトルとTERSによるスペクトルの差分スペクトル

### Siストレス層のTERS測定

Si基板の上に15nmのSiストレス層がのったサンプルです。

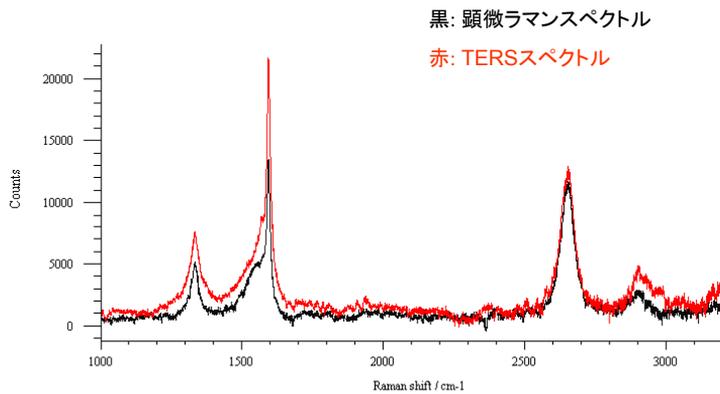
スペクトル中の赤線が通常の顕微ラマンで測定したもの、青線が Raman Enhanced Probeを用いてTERS測定したのものになります。

スペクトルから、このデータはSi表面のストレス層に起因するピークのみが増強していることが分かります。

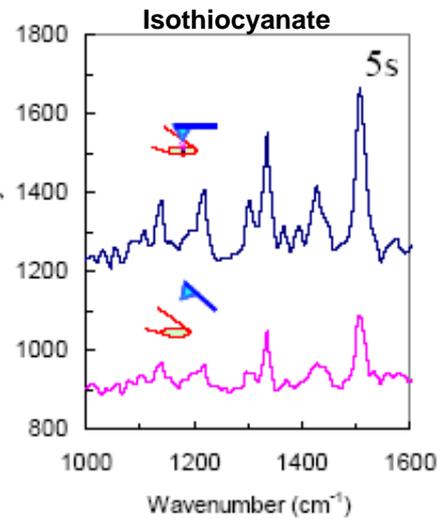
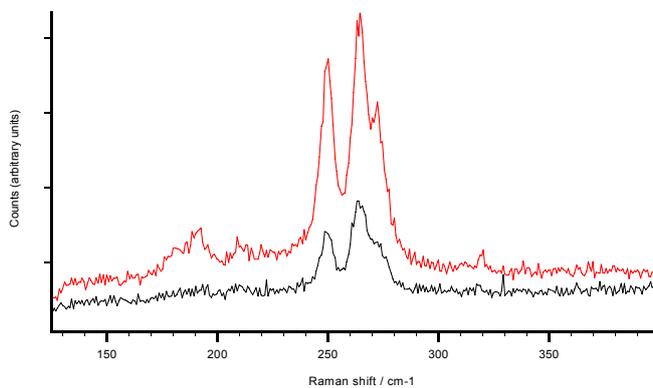
イメージは、左図が通常のAFM-Ramanによりラマンマッピングイメージで、右図が顕微ラマンスペクトルとTERS測定スペクトルを差分スペクトルのマッピングイメージになります。これにより、Si基板からの信号を除去でき、表面のSiストレス層のみの測定が可能になります。

### TERS測定例

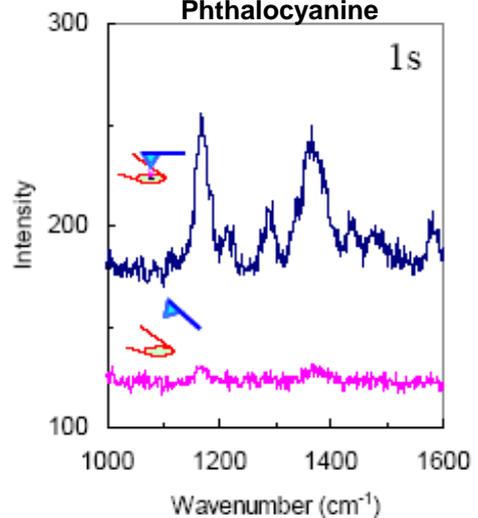
#### カーボンナノチューブ



黒: 顕微ラマンスペクトル  
赤: TERSスペクトル



#### Phthalocyanine



巴工業株式会社

化学品本部機能材料部第一課

〒141-0032 東京都品川区大崎1-2-2 アートヴィレッジ大崎セントラルタワー

Tel: 03-5435-6515 Fax: 03-5435-0071

Web-site: <http://www.tomo-e.co.jp> E-mail: akobayashi@tomo-e.co.jp

advsec1@tomo-e.co.jp