

3D共焦点ラマン・TERS測定の高Endモデル

Nanofinder® HEは、ラマン分光とAFMの複合測定に最適な顕微レーザーラマン分光装置です。顕微ラマンだけでなく、AFMを搭載することによりAFMラマン、近接場ラマンの各測定も可能です。組換え可能なマルチ顕微鏡を採用し、正立、倒立、透過など各種の顕微鏡構成が選択できます。また、最大4種のレーザーを搭載でき、各レーザーに対応する光学配置はコンピュータから自動で制御可能です。



特長

- 高安定
グラナイトフレームの採用で機械的・熱的に高安定
- 高精度
ホロカソードランプ内蔵で自動波長較正
- 高分解能、高感度
空間およびスペクトル分解能・高効率光学系
- 高速3Dマッピング
<3 ms/点、AFM同時測定
- 簡単操作
自動共焦点アライメント

用途

- 材料科学
- ナノテクノロジー
- 生物科学
- 製薬

1) 3D顕微ラマン

- 高感度 単結晶Siの微弱な4倍音バンドを1分で検出
- 高空間分解能 水平方向180 nm、垂直方向400 nm以下
- 高速マッピング 1点あたり3 ms以下(全スペクトルデータ含む)

2) AFMラマン

- 表面トポグラフィと顕微ラマンイメージを同時測定
- AFM空間分解能 2 nm 以下
- ラマン空間分解能 200 nm 以下(透明試料：100×NA 1.4 対物レンズ使用時)
300 nm 以下(不透明試料：100×NA 0.7 対物レンズ使用時)
- 高速マッピング 1点あたり3 ms以下(全スペクトルデータを含む)

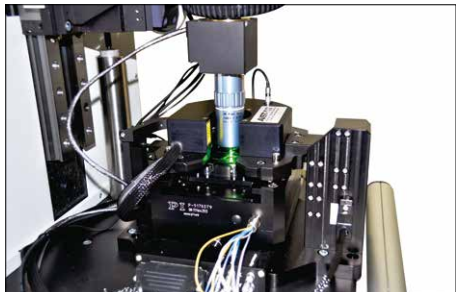
3) 探針増強近接場ラマン

- TERS(探針増強ラマン分光)
- SNOM(走査型近接場光学顕微鏡)
- 空間分解能 <50 nm

多彩な顕微鏡構成

● 正立、倒立、透過、および倒立透過型配置

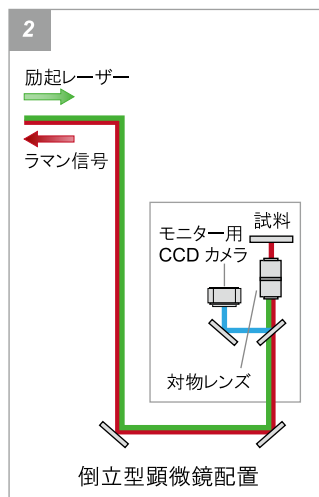
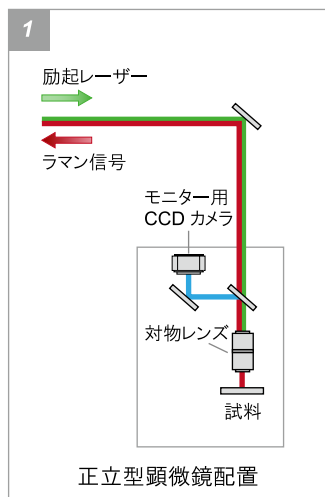
3通りの異なる顕微鏡構成をビルトインオールインワン配置における励起レーザー光とラマン信号光の光路は、3つのノブにより切換え可能。※正立型⇔倒立型の交換は、一部光学部品の手動切換えが必要です。



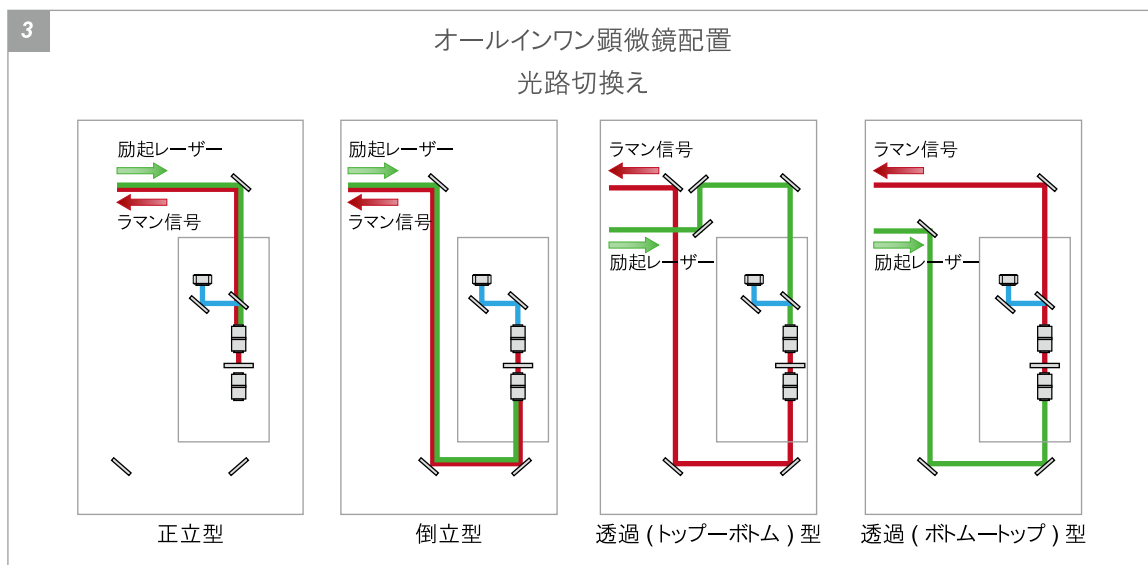
AFM-ラマン正立型顕微鏡構成



AFM-ラマン倒立型顕微鏡構成



顕微鏡構成の切換え



1) 3D顕微ラマン

高感度

Nanofinder[®]HE が持つ極めて高い感度性能は、単結晶 Si のラマンバンドの微弱な 4 倍音を極短時間の露光で観測できることから明らかです (図 1)。Nanofinder[®] HE を用いれば、その高感度性能により励起レーザーパワーを最小限に抑えることができ、励起光による試料の変化やダメージを防ぐことができます。

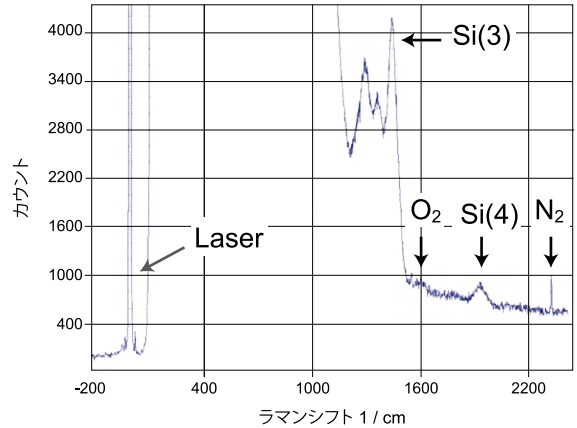


図 1 -単結晶Siのラマンスペクトル中の高次倍音ピーク

測定条件 励起レーザー：8.6 mW@473 nm、
測定時間：60 秒、対物レンズ：100× NA0.95

高空間分解能

図 2 の共焦点レーザー反射顕微鏡イメージの断面情報から、水浸対物レンズを用いた場合、面内空間分解能（端面からの応答、立ち上がり 10 % から 90 % までの間隔）が 170 nm、軸方向分解能（表面反射光 Z 軸プロファイルの半値全幅）が 380 nm と、Nanofinder[®]HE が非常に高い空間分解能を持っていることがわかります。

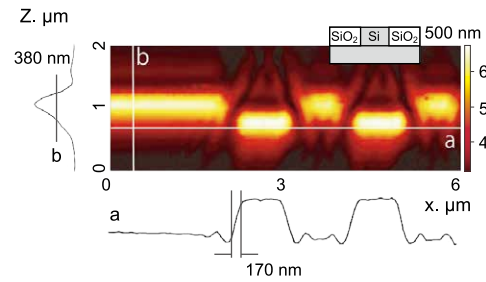


図 2 -Si / SiO₂ 1 μm / 1 μm ライン・スペース試料の共焦点レーザー反射顕微鏡イメージ

測定条件 励起レーザー：473 nm、ピンホール：18 μm、
マッピング間隔：50 nm、対物レンズ：150× NA1.25

高速マッピング

最先端の EMCCD を採用することで、全ての測定点のスペクトルデータを保存しながら、1 点あたり 3 ms 以下のマッピング速度を誇ります。XY 面内 100×100 点のマッピングに必要な時間はわずか 20 秒程度です。より高い空間分解イメージを得るにはより長い測定時間が必要となります。

【分解能 vs マッピング測定時間】

- 32×32 (X・Y) : 1024 点 ~ 3 秒
- 32×32×10 (X・Y・Z) : 10,240 点 ~ 30 秒
- 100×100×30 (X・Y・Z) : 300,000 点 ~ 900 秒 (15 分)

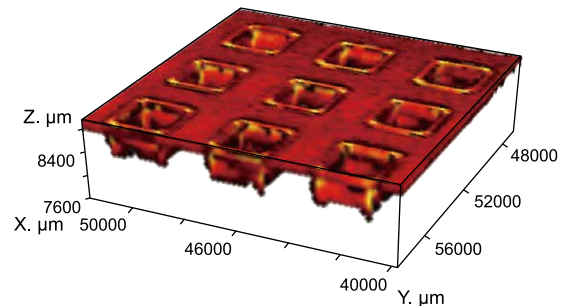


図 3 -Siデバイスの3Dラマンイメージ (520 cm⁻¹)

測定条件
励起レーザー：473 nm, 10 mW
マッピング点数：64×64×16点
測定時間：3.5 分
対物レンズ：100× NA0.95

2) AFMラマン

1台で反射型・透過型のどちらのAFM・ラマン配置にも対応可能

既存のAFM・ラマン顕微鏡の多くは、反射型あるいは透過型(それぞれ正立型、倒立型、顕微鏡配置で対応)いずれかの専用設計で、反射型、透過型両方の光学配置をとることはできません。一方、Nanofinder[®]HEは、1台で反射型、透過型のどちらの光学配置にも対応し、容易に切り換えができます。

顕微分光用に最適なAFMシステム

ラマン測定を妨害しないように、光てこ用レーザーの波長は1300 nmを採用しています。また対物レンズは、AFMヘッドに内蔵されていないので、容易に対物レンズの交換(レボルビング)が可能です。AFMヘッドのスライド移動により、サンプル交換が容易です。また、すばやく共焦点ラマンからAFMラマンへ切り換えができます。

光てこ自動アライメント機構

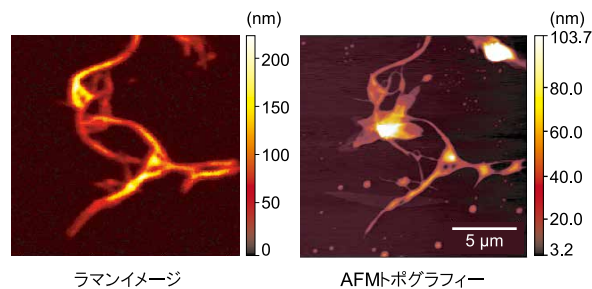
AFM測定に先立ち、光てこ用レーザーとカンチレバー、光位置検出器のアライメントが自動ですばやく行われます。その他、共振条件の検出やフィードバック制御の調整、探針の試料へのアプローチを全自動で行えるため、初心者の方でも数分でAFMマッピング結果を簡単に得ることができます。

先進的試料位置調整機構

Nanofinder[®]HEのAFMはモーター駆動XY試料ステージを搭載しており、どこからでも容易に試料上の目的の点へ移動したり、点間を往復することができます。顕微ラマンイメージングには、静電容量センサーを搭載した高精度フィードバック回路付XYZピエゾステージを利用します。試料の正確な位置出しをモーター駆動XYステージが担い、ピエゾ駆動XYZステージが高精度イメージマッピングを実現します。

作動距離の短い高NA対物レンズも使用可能

Nanofinder[®]HEのAFMは顕微ラマンとの同時測定を前提にした特別設計で、試料や探針に対して対物レンズを柔軟に選択することができます。例えば、作業距離の短い100×NA0.7の対物レンズを不透明試料の上部から、また、100×NA1.3の対物レンズを透明試料の下部から使用してAFMとラマンの同時測定が可能です。高NA対物レンズが使えるためTERS測定にも最適で、空間分解能 50 nmのラマンイメージを得ることも夢ではありません。



カバーガラス上カーボンナノチューブのAFM-ラマン同時・同部位測定
 ■ 測定条件
 ラマン励起レーザー波長: 473 nm、顕微鏡対物レンズ: 100×0.9
 AFM: 透過型配置・ノンコンタクトモード

ラマン励起光スポット・AFM探針位置調整機構

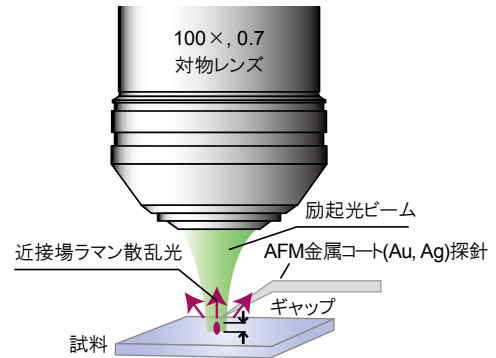
フィードバック回路付対物レンズスキャナの採用により、AFMヘッドの位置を微調ねじでだまかに合わせた後は励起レーザー光スポットとAFM探針先端のアライメントをレーザー走査機構により、正確に行うことができます。

3) 探針増強近接場ラマン

測定原理

TERS測定用の基本構成は、探針を除いてAFMラマン測定用の構成と同じです。TERS測定用のAFM探針は、AFMラマンに用いられるSi探針に金、あるいは銀のコーティングを施したものです。まずAFM探針が試料表面に接近すると、フィードバック制御システムにより探針先端と励起光スポットの位置が正確に合わせられます。適当な条件が整うと探針の先端に局在表面プラズモンが誘起されます。この局在表面プラズモンが探針付近10~30 nmの領域からの近接場ラマン散乱光を数千倍に増強すると考えられています。

このようにして回折限界を大きく超える空間分解能でラマンイメージを得ることが可能になります。



反射型配置によるTERS測定

不透明試料のTERS測定は反射型配置でのみ可能です。

本方式は、Si基板上のカーボンナノチューブなど、凹凸の大きくない試料に適用できます。

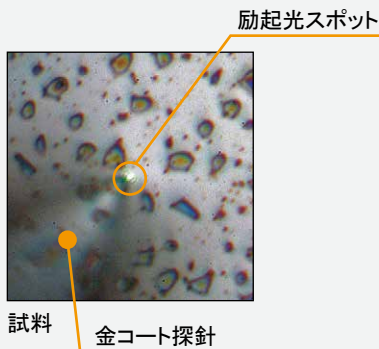
また、グラフェンや種々のナノ結晶、Siの歪み構造などのTERS測定には反射型配置が適しています。

測定例

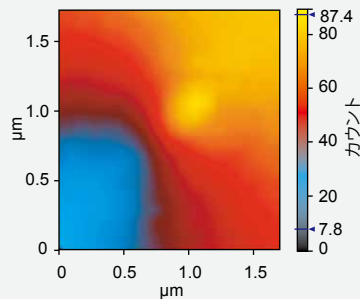
励起光スポット – AFM 探針位置調整

TERS測定では、励起光スポットがAFM探針先端の特定の部位に位置していることが重要です。

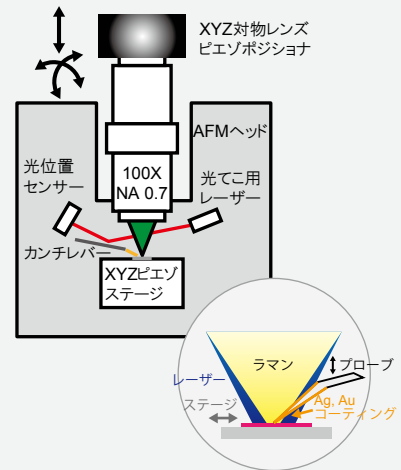
フィードバック制御ピエゾスキャンシステムにより励起光スポットとAFM探針の位置を的確に合わせることができます。



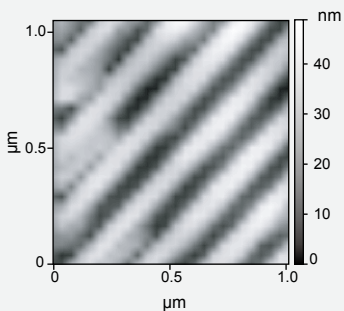
■AFM探針周辺の顕微鏡イメージ
高NA(0.7)の対物レンズの使用により、AFM探針の裏側にある試料領域も目視できます。



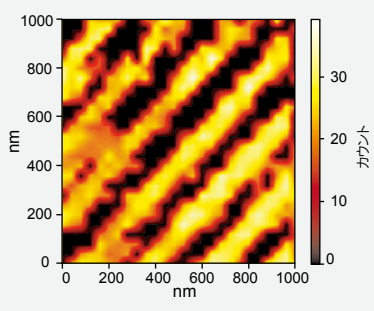
対物レンズスキャナによる励起光スポットの掃引により得た、AFM探針先端周辺のSiウエハのラマンイメージ(520 cm⁻¹のピークによる)。励起光スポットがある特定の領域にあるときにラマン散乱が増強されていることが明瞭に分かります。



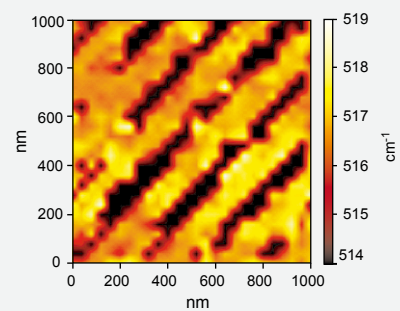
同時AFMトポグラフィー・TERSイメージとラマンピークシフトによるSiの歪みマッピング



AFMトポグラフ



520cm⁻¹ピーク (Siバンド)によるTERSイメージ



ラマンピークシフトマッピング (Siバンド)

仕様

システム構成

All-In-One デバイス	光学ユニット、分光器、顕微鏡、マルチレーザーシステム、コントローラーを全て一つの筐体の中に集約
グラナイトフレーム	卓越した光学的安定性を実現
マルチ構成顕微鏡	正立・倒立・透過型配置が全て選択可能 明視野・蛍光観察モード(オプション)、LED照明、 対物レンズ回転タレット、モニター用CCDカメラ、付属 対物レンズ:100×(NA0.7)、100×(NA0.95)、60×(NA0.9)、10×;各種選択が可能 正立型顕微鏡配置での共焦点ラマン測定の場合、対物レンズのレボルビングが可能
スキャナ	ピエゾステージ(XYZ)・ステッピングモーターステージ(XY)・AFM専用ステージ(オプション選択)
ラマン励起レーザー	3波長までビルトイン、外部ポート×1
分光器	グラナイト基板の上に構築(f = 55 cm、出射ポート×2、電動交換式タレット上に回折格子×3)
光検出器	冷却式 CCD・EMCCD検出器(可視ラマン分光)、 InGaAs検出器(近赤外ラマン分光・フォトルミ分光)、 アバランシェフォトダイオード + 時間相関光子数計測(蛍光寿命顕微イメージング)
PC	コンピュータ、液晶ディスプレイ(AFM構成では2台)
ソフトウェア	先進的なNanofinder®ソフトウェアセット

AFM仕様

測定モード 同時ラマン測定可	Contact AFM in air, Semicontact AFM in air, True Non-contact AFMなど
光でご利用レーザー波長	1300 nm
レーザーアライメント	全自動
励起レーザー SPM探針の高精度 アライメント	静電容量センサー付XYZスキャナ (30×30×15 μm)による対物レンズ位置調整
レボルバによる 対物レンズ切替	正立顕微鏡:可 倒立顕微鏡:不可

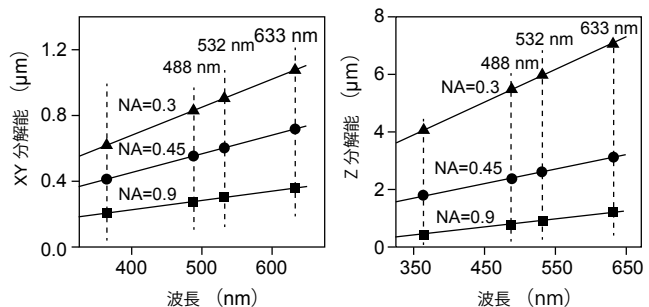
AFM-ラマン測定に 使用可能な最大NA対物レンズ	100×0.7(正立型) 100×1.4油浸(倒立型)
SPMヘッド位置調整範囲(X×Y,mm)	電動1.6×1.6 mm、分解能1 μm
試料位置調整範囲(X×Y,mm)	手動、25×25
走査範囲(X×Y×Z,μm)	100×100×20
システムノイズ(nm,rms) F.B.:フィードバック	XY:<0.1(F.B.ON) <0.02(F.B.OFF) Z:<0.1(F.B.ON)

空間分解能(代表値)

レーザー波長(nm)		473	532	785
対物レンズ 100×NA0.95(大気中)	XY軸方向(nm)	200	220	500
	Z軸方向(nm)	500	550	850
対物レンズ 150×NA1.25(水浸)	XY軸方向(nm)	180	220	—
	Z軸方向(nm)	400	450	—

※ 共焦点レーザー反射顕微鏡による測定

XY軸方向: 端面応答立上がり10~90%域の幅、Z軸方向: 水平面応答の半値全幅



理想的共焦点ラマン顕微鏡における空間分解能と励起光波長の関係

測定可能ラマンシフト範囲

レーザー波長(nm)	473	532	785
波数範囲(cm ⁻¹)	<150~ >4,000	<60~ >4,000	<60~ >3,000

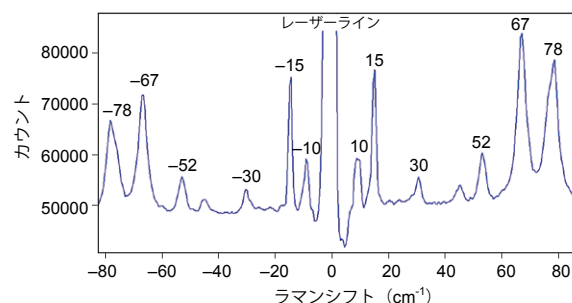
※ 低波数測定(<10cm⁻¹) オプションあり

波数分解能:輝線の半値全幅

回折格子(G/mm)	1800	75(エシエル)
波数分解能(cm ⁻¹)	0.8	0.25

※測定条件

CCD受光面中央において・分光中心波長 550 nm・CCDピクセルサイズ 16 μm



低波数測定例