

AFM-RAMAN を用いたナノスケール構造解析

構造化学研究部 村上 昌孝

要旨 AFM 装置と RAMAN 分光器を融合した AFM-RAMAN 分光装置は、チップ増強ラマン散乱 (TERS) の原理を用い、10 nm オーダーの空間分解能でのラマン分光分析を可能とする。ラマン分光分析は組成、結晶構造、応力などの様々な構造解析に有効な分析手法である。nm 領域の構造情報が得られることにより、これまでには無い新たな視点で材料評価を行うことが可能となる。

1. はじめに

金や銀などの金属微粒子に光を照射すると、微粒子内の自由電子が共鳴振動を起こし、周辺に強い電場が発生する (局在プラズモン)。この増強電場は金属微粒子表面に局在し、また、光と近接する分子の相互作用を著しく増強 (プラズモン共鳴) することから、ナノメートルサイズの局所領域の分析に応用することができる¹⁾。金属微粒子の表面に吸着した分子からのラマン散乱光もプラズモン共鳴により増強されるため、表面増強ラマン散乱法 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) として、微小粒子や極表面の構造解析に適用されている²⁾。

チップ増強ラマン散乱法 (Tip Enhanced Raman Scattering: TERS) は金属ナノチップの先端に生じるプラズモンにより増強電場を誘起する方法であり、本質

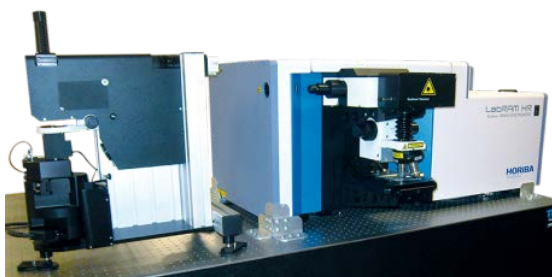


図1 装置外観

的な原理は SERS と同様である^{3,4)}。金属ナノチップに走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy : SPM) の技術を用いることにより、任意の箇所を測定することが可能となった。

2. AFM-RAMAN (TERS) の特徴

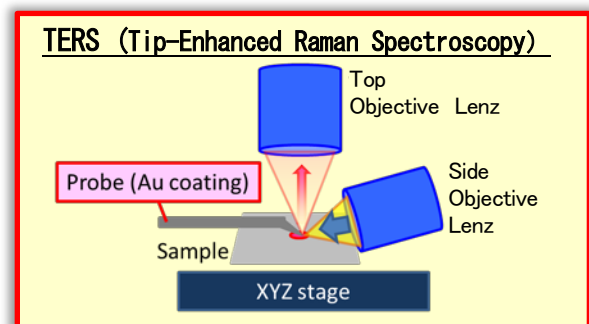


図2 TERS 光学系の概略図

TERS に用いる金属探針はシリコンプローブに金属膜を蒸着する方法により作製する。ナノメートルサイズの先端径を有する金属探針を試料表面に近接させ、短針の先端部に励起光を照射することにより、先端部周辺に増強ラマン散乱光を発生させる (図2)。発生した散乱光は対物レンズで集光し、分光器で分光することにより、振動エネルギー情報を取得する。空間分解能や感度の選択性は異なるが、得られる構造情報

は通常のラマン分析と同様である。

空間分解能は主に探針の先端径に依存しており、金属膜の種類や状態、試料とプローブの距離など様々な因子にも依存するが、概ね10~数十nmである。増強電場の伝搬範囲は深さ方向に対しても同様であるため、測定深さもナノメートルオーダーとなり、基本的に表面分析となる。

SERS や TERS では増強効果により、見かけの散乱断面積（散乱効率）が10桁程度増大するため、極めて高感度な分析が可能となる。試料の分散方法や光学条件を最適化することにより、単一分子の構造や挙動を直接観測することも可能である。

SPM 技術により、測定箇所はナノメートルオーダーで自由に選択可能である。通常の SPM としても使用可能であるため、表面形状を基準に測定箇所を選択することができる。探針を掃引しながら測定することにより、ナノメートルオーダーのイメージング分析も行うことができる。

有機顔料に対する研究を中心に理論解明が進められてきたが、現在ではその適用対象はアミノ酸、ポリマー、セラミックス、炭素材料、化合物半導体など多岐に渡り、さらにアプリケーションを拡大している⁵⁾。本稿では、カーボンナノチューブ (CNT) と酸化グラフェン(GO)に対する分析事例を紹介し、TERS の空間分解能やイメージング特性を示す。

3. 分析事例

TERS 測定には LabRAM HR Evo Nano (HORIBA) を用いた。励起波長は 638 nm、レーザパワーは 6 mW であり、長焦点 100 倍 (NA. 0.7) レンズにより斜方照射でチップの先端に集光される。プローブには金をコーティングしたシリコンチップを用い、チューニングフォークによりフィードバック制御を行っている。

図3は、金基板上にスピコートで分散したカーボンナノチューブ (CNT) と酸化グラフェン (GO) の TERS イメージング測定の結果である。それぞれ、(a) AFM 像 (表面高さ像) と (b) TERS イメージング像であり、これらは同時に取得される。測定領域は $2 \times 2 \mu\text{m}$ ステップ間隔は 10 nm であり、1 点の積算時間は 8 msec. である。図 3 (c) は AFM 像に示す A、B 点の TERS スペクトルである。

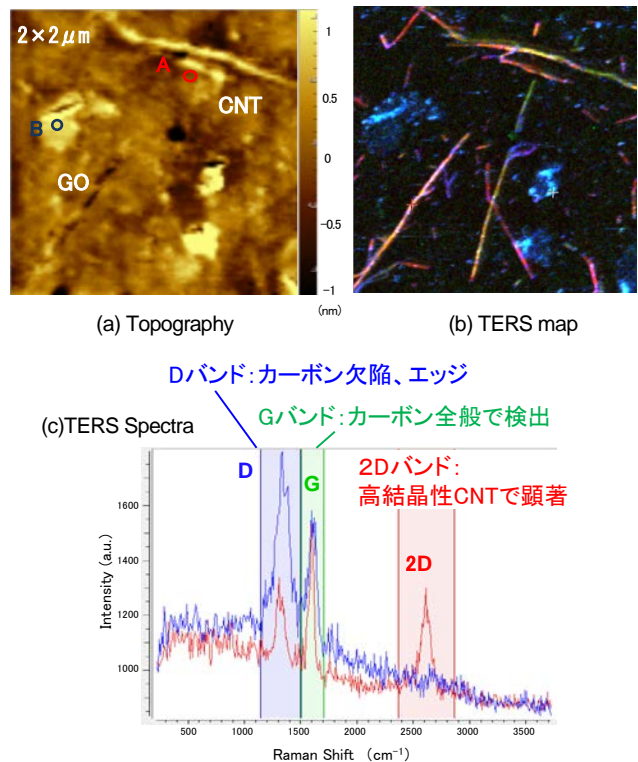


図3 CNT、GO 分散系の (a) 表面高さ像 (AFM image)、(b) TERS map (青: D バンド、緑: G バンド、赤: 2D バンドの強度)、(c) A、B 点の TERS スペクトル

カーボンのラマンスペクトルには 1600 cm^{-1} 付近に G バンドと呼ばれる芳香環伸縮振動に由来するラマンバンドが認められ、このバンドが炭素の六角網面構造の存在を示す。 1350 cm^{-1} 付近のラマンバンドは D バンドと呼ばれ、カーボンの結晶構造が乱れることにより活性となるため、結晶性や欠陥構造の指標となる。また、 2600 cm^{-1} 付近に認められる 2D バンドは D バンドの倍音であり、結晶格子の長距離秩序性を強く反映するために、完全なグラファイト構造では強度が強く観測される⁶⁾。

図 3 (a) の AFM 像には繊維状およびフレーク状に認められる分散物が確認できる。繊維状部 A の TERS スペクトルには、G バンドとともに、2D バンドが強く観測されており、高結晶性の炭素構造を有することがわかる。CNT は高結晶性のグラフェンシートが円筒状に環を捲いた構造を有しており、基本的にはグラファイトと同様のラマンスペクトルが得られる。形態的な特徴とラマンスペクトルの特徴から繊維状部 A は CNT であると判断できる。一方で、フレーク状の箇所である B からは D バンドの強度比が強いラマンスペクトルが得られた。酸化グラフェンは化学的に官能基を付加することにより、グラファイトの積層方向の結合

力を低下させ、薄片状にしたものであり、ベール面に多数の官能基が残存している。官能基はカーボンの π 電子共役構造を破壊するために、電子状態としては欠陥と見なされ、ラマンスペクトルにもそれらを反映したDバンドの増加が認められる。すなわち、Bの箇所についても、形態的な特徴とカーボンの構造的な特徴から酸化グラフェンが存在すると判断できる。

図3(b)のTERSイメージはG、D、2Dバンドの強度分布をプロットした結果であり、CNTに由来する高結晶性のカーボン構造が繊維状に、GOに由来する低結晶性のカーボン構造がフレーク状に分布していることが確認できる(GバンドはD、2Dバンドと重なっている)。表面高さ像ではCNTの分散状態に不明瞭な箇所が存在するが、TERSイメージではそれらも明瞭に認められ、TERSイメージがこれらの分散状態の解析に有効であることがわかる。

図4はCNTの存在領域を拡大表示した結果である。TERSイメージでは約15 nmのCNTのバンドル構造を検出しており、本測定の高い感度と空間分解能を示されている。これにより、CNTを二次元配線として用いる場合において、CNTの軸に沿った欠陥の分布やCNT間の結節点の結晶性などを直接的に解析することが可能である。図5はCNTとGOの分散試料のTERSと顕

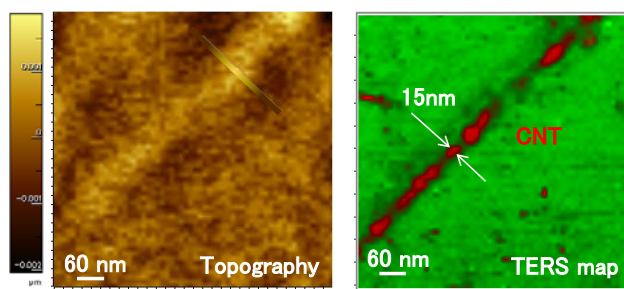


図4 CNTの(a)表面高さ像、(b)TERS map(青：Dバンド、緑：Gバンド、赤：2Dバンドの強度)

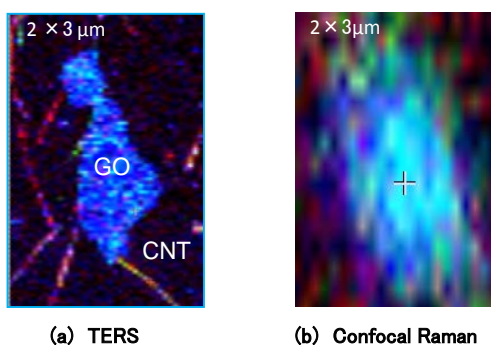


図5 GOの(a)TERS map、(b)顕微ラマンマッピング像

微ラマンイメージングを比較した結果である。顕微ラマン測定空間分解能は実効的には約1 μm であり、分解能が向上することによって、CNTとGOの分散状態が明確になるとともに、GOのエッジ構造が明確化されていることがわかる。本試料のGOはエッジ部に特異な構造は認められず、酸化処理により、官能基は膜全体に均一に付加されていると考えられる。

4. まとめ

AFM-RAMAN 分光装置では、チップ増強ラマン測定(TERS)により、10 nm オーダーの空間分解能でラマン分光分析が可能である。TERSは現在も原理的な研究が活発に行われており、適用対象やその範囲、応用性など不明な点も多い。一方で、単分子レベルの分子の挙動が報告されるなど、新たな次元で材料の特性を解析できる可能性が示されている。多様な分析対象に対して積極的な適用を行い、有効性を確認していく必要がある。筆者らは特にポリマー構造解析に関する適用性を検討していく予定である。

5. 謝辞

データを提供頂きました株式会社堀場製作所様に御礼申し上げます。なお、掲載のデータの一部は堀場製作所HPにて公開されています。

引用文献

- 1) T. Itoh *et al.*, *J. Photochem. Photobio. A*, **219**, 167(2011).
- 2) S. Schlücker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4756 (2014).
- 3) N. Hayazawa *et al.*, *Optics Communications*, **183**, 333 (2000).
- 4) R. M. Stöckle *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 131 (2000).
- 5) N. Kumar *et al.*, *EPJ Techniques and Instrumentation*, **2**, 1 (2015).
- 6) L.M. Malarda *et al.*, *Physics Reports*, **473**, 51 (2009).

村上 昌孝 (むらかみ まさたか)

構造化学研究部

構造化学第2研究室 主任研究員

趣味：アメフト観戦