

ラマン分光測定手法の検討

西村 真弓

工学系技術支援室 分析・物質技術系

はじめに

ラマン分光は、赤外分光と同様に物質の振動スペクトルを測定する実験手法として発展し、その大きな特徴として、液体、固体、繊維、気体、粉体など、物質の状態に関係せずあるがままの状態ですべて非破壊で状態分析が可能ながあげられ、物質の同定や構造の研究を行う場面で多く利用されている。

工学部機器分析室では顕微ラマン分光光度計の依頼測定を行っており、測定対象サンプルの形状は基板状や粉体、液体、繊維状等様々である。信頼性の高い結果を得るには、各サンプル形状に対して適切な条件で測定することが重要であり、また多くの要望に応えるために測定の効率化が求められている。そこで代表的なサンプルを例にとって一般的な測定手法の指針を得る為に本検討を行った。

1. ラマン分光法の原理・特性

対象とする物質に光を照射し、散乱光の振動数と入射光の振動数の差に対して光強度を測定すると、物質の振動スペクトルであるラマンスペクトルを得ることができる。ラマンスペクトルの選択律は赤外吸収と異なる為には得られる情報は同じではなく相補的であり¹⁾、スペクトルを解析することで物質の同定や分子構造、化学結合などに関する情報を得ることができる。メリットとして非破壊の測定が可能でありかつ簡便に測定できる点が挙げられ、デメリットとしては蛍光による妨害や場合によってはレーザー光による損傷を受ける点が挙げられる。

当分析室で扱っている顕微ラマン装置（日本分光、NRS-1000型）では、波長 532 nm のグリーンレーザーを用い、試料表面の映像をモニターで確認し測定位置を特定して測定を行っている。

2. 測定依頼状況

2009年度のラマン分光測定依頼サンプル総数は885点であった。測定サンプル内容の内訳を図1に示す。ここで図中のDLCとはdiamond-like carbon(硬質アモルファス炭素)を指し、CNTとはcarbon nano tubeを指す。図1より、ほとんどのサンプルがDLCおよびCNTに関連するサンプルであり、特にDLCの構造評価方法としてラマン分光法が有効であるためニーズが高いと考えられる²⁾。また、サンプル形状の統計をとった結果を図2に示す。これより、大部分のサンプルが基板状の形状をとり、若干量の粉体・液体サンプルが持ち込まれることがわかる。

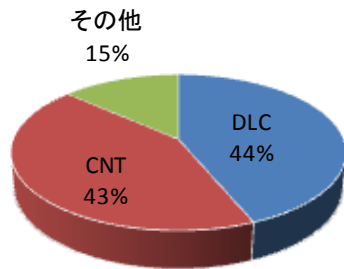


図1 測定依頼サンプル内訳
(2009年度)

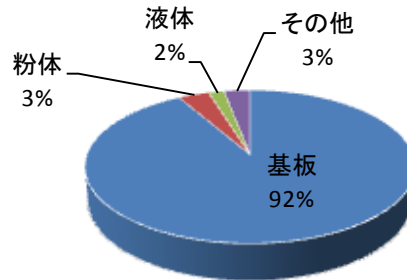


図2 サンプル形状内訳
(2009年度)

3. サンプル形状による測定手法の検討

測定の効率化を図るため、代表的なサンプル形状として基板、粉体、液体を選択し、これらを測定するにあたって注意すべき点等を検討した。その結果を以下に示す。

3-1. 基板タイプ

シリコンウェハやガラスそのもの、もしくはそれら基板表面に成膜加工をしたサンプルが多く、測定依頼件数が最も多い形状である。表面の凹凸が少ないのでレーザー光を絞りやすく比較的焦点を合わせやすいが、成膜部分はレーザー光で損傷しやすい為、測定毎に結果の信頼性を確認することが必要である。損傷を受けた場合には、レーザー光の出力を弱めるすなわち減光フィルターを入れる方法と、レーザー光を照射する範囲を広くし一点にかかるエネルギーを下げるすなわち対物レンズの倍率を下げる方法が考えられ、露光時間や積算回数に応じて調整が必要である。

3-2. 粉体タイプ

スライドガラスに試料を約 5 mg をのせ、表面の凹凸を少なくするためカバーガラスで押さえつけ平らにして測定する。黒色の粉体の場合、レーザー光が吸収されモニター画面で確認できないため焦点を合わせる事が難しいが、粉体近辺のレーザー光が確認できるポイントで焦点を合わせておきその高さを維持して測定位置に移動するとよい。粉体の場合レーザー光が散乱するので、対物レンズの倍率を低く設定し広範囲の測定を行う方がより高い強度のラマンスペクトルが得られることが多い(図3参照)。

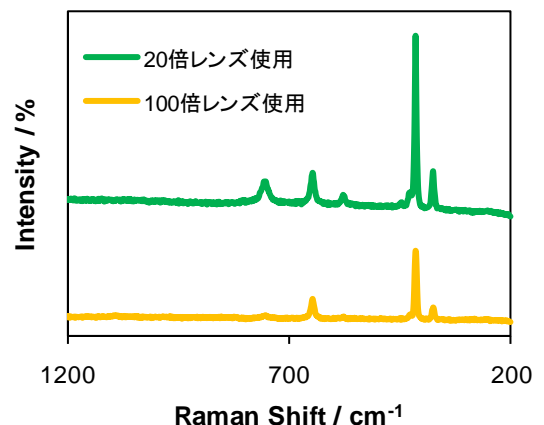


図3 アルミナ粉末のラマンスペクトル
(露光時間 40 秒、積算 2 回、同条件で比較)

3-3. 液体タイプ

スライドガラスに試料を一滴滴下もしくは透明な容器に封入されていればそのまま測定可能である。カバーガラスをかける場合は、カバーガラスの厚み分の焦点距離を除く必要がある。

4. まとめ

測定対象サンプルの形状が基板タイプであれば、焦点を合わせることは比較的難しくはなくレーザー光で損傷を受けた場合に減光フィルターを見直すかレンズの倍率を下げるかの選択が重要である。粉体では、表面の凹凸を出来るだけ少なくして低倍率で測定し、液体は焦点距離を見極めることが重要である。

終わりに

本検討で代表的なサンプル形状に対して一般的な測定手法の指針を示すことができた。現在のラマン測定依頼は DLC や CNT 関連のサンプルが大多数を占めているが、どれも最先端の研究で生み出された新規のサンプルであるため測定条件についても常に調整が必要である。今後も依頼者に信頼性のあるデータを提供できるよう技術を磨き、また幅広いユーザーに対して利用の拡大を呼びかけながら多くの測定に対応できるようさらなる効率化を心がけ、研究者の為に有効なデータの構築に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 濱口宏夫, 平川暁子 編, ラマン分光法, 学会出版センター(1988), pp.138-139.
- 2) 斎藤秀俊, DLC 膜ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス (2006), p. 9.