

顕微レーザーラマン分光光度計 inVia の紹介

理工学研究科物質科学部門 石川 良

ラマン分光法は試料に光を照射し、分子振動や格子振動等によって波長が変化した微弱な散乱光(ラマン散乱光)を分光、解析することにより、物質の同定、化学結合や結晶構造に関する情報を得る分析手法である。科学分析支援センターには赤外/ラマン分光光度計が設置されていたが老朽化が著しく、また顕微ラマン分光光度計ではなかったため微小部の分析やマッピングは不可能であった。平成 24 年度補正予算「復興支援予算」により平成 25 年度末に更新された装置がレニショー社製 inVia ラマンマイクロスコープである。非常に多機能な機種であり、筆者も全ての機能は使いこなしていないが主要な機能について紹介する。

inVia ラマンマイクロスコープ

inVia ラマンマイクロスコープは除振台上に設置されており、試料はインターロック機構付遮光カバー内の電動試料ステージ(XYZ 可動範囲 112×76×29 mm)上のプレートと呼ばれる台に設置する。薄膜試料・フィルム・固体粉末であればスライドガラス上に設置してプレートに装着するのが簡便である。液体・ガス試料の場合は別途ガラスセル等を用意する必要がある。顕微鏡は LEICA 製の正立型顕微鏡で 5~100 倍の 6 種類の対物レンズ装備しており、長焦点の 50 倍対物レンズを用いることにより多少凹凸の大きな試料にも対応できる。



図 1 顕微レーザーラマン分光光度計の概要

照射レーザー 分光器本体の奥側に 532 nm (150 mW), 785 nm (300 mW) の 2 波長のレーザーが設置されている。共鳴効果が無い場合はラマン散乱強度は励起波長の 4 乗に反比例するので、励起光が短波長であるほどラマン散乱強度が強くなり空間分解能も高くなるが、短波長になるほど蛍光の影響が出やすくなる。例えばポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)粉末を 532 nm と 785 nm レーザーで測定した場合、532 nm 励起だと蛍光の影響でバックグラウンドが上がっているが、785 nm 励起では蛍光の影響はない(図 2)。試料の特性に応じて励起波長を選択する必要がある。

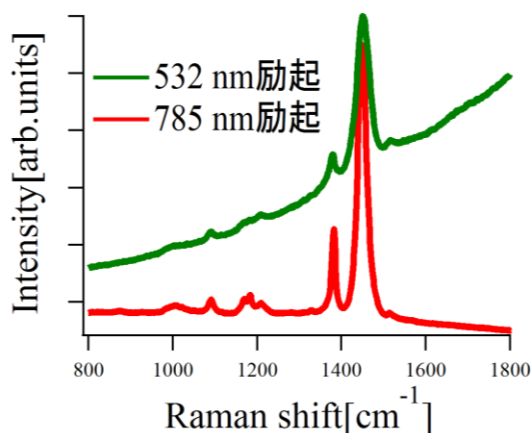


図 2 P3HT 粉末のラマンスペクトル

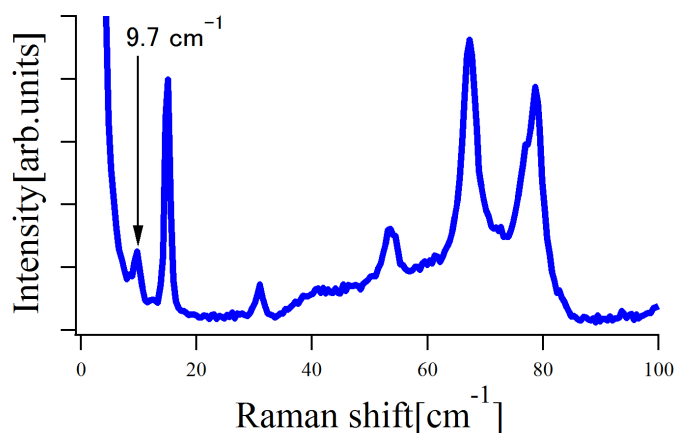


図 3 L-シスチンのラマンスペクトル

極低波数測定 同じ振動分光である赤外分光とラマン分光の選択律は異なるので相補的な情報が得られるが、ラマン分光の利点の一つとして容易に低波数側の測定が可能であり、inVia ラマンマイクロスコップでは通常装備のエッジフィルターでラマンシフト値 100 cm^{-1} から測定可能である。532 nm レーザーについては、Eclipse LWN Filter と高分解の 3000 l/mm (vis) のグレーティングを組み合わせるとラマンシフト値 5 cm^{-1} までの極低波数ラマン分光測定が可能であり、極低波数の標準サンプルの L-シスチンを測定したところ 9.7 cm^{-1} のラマン散乱ピークを検出可能であった(図 3)。

Streamline 測定 ラマン分光の赤外分光に対する利点の一つとして空間分解能の高さが挙げられる。用いる対物レンズ、励起波長によるが inVia ラマンマイクロスコップでは最高でサブ μm の分解能が得られる。マッピング測定する場合、通常スポット状にレーザーを照射しステージ移動走査によりマッピングしていくが測定に長時間を要する。一方本装置では、レーザーをライン状(図 4)に照射することにより多数のラマンスペクトルを同時測定し、このラインマッピングとステージ移動走査により高速にマッピングを行う Streamline 測定が可能である。

結晶シリコン上に金メッキのパターンが設けられた標準試料の約 $75\text{ }\mu\text{m}$ 角の 5500 点を Streamline 測定して得られたスペクトルを用い、シリコンの 520 cm^{-1} のピーク強度マッピングした画像が図 5(b)である。この測定に要した時間は僅か 4 分であり、ラマンマッピング像と光学顕微鏡のパターンが一致しており、解析に耐えうる十分な精度のデータが得られたことを示している。

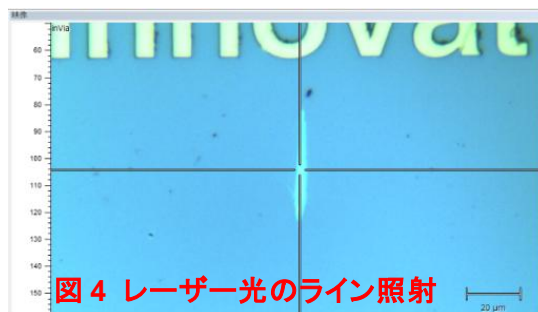


図 4 レーザー光のライン照射

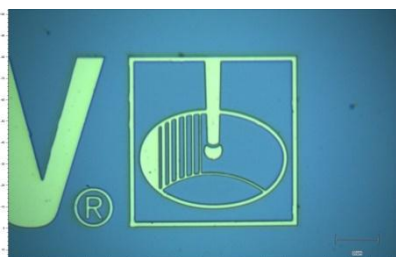
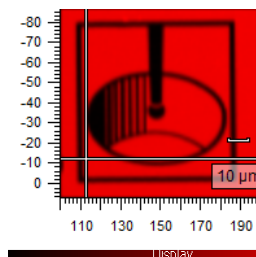


図 5(a)
標準試料の光学顕微鏡



520 cm^{-1} のピーク強度
図 5(b) ラマンスペクトル
のマッピング像

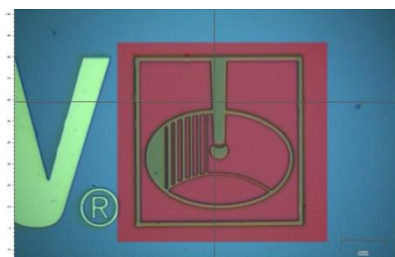


図 5(c) 光学顕微鏡とラマンマ
ッピング像の重ね合わせ表示

SynchroScan 通常装備している 2 枚の回折格子 1800 l/mm(vis), 1200 l/mm(633/780) でグレーティングを固定して測定した際の測定範囲はそれぞれ約 50, 85 nm となる. 測定波長が広いフォトルミネッセンスの際にグレーティングをステップ動作させて測定すると, データのつなぎ目に段差が生じ, データ解析の支障となる場合がある. グレーティングの精密回転制御と CCD 検出器の信号取得を同期させる **SynchroScan** により, 広い波長範囲で連続測定してスペクトル不連続点が皆無のスペクトルが取得できる(図 6). **SynchroScan** はフォトルミネッセンスだけでなく, 広い波数域のラマンスペクトル測定の際にも有用である.

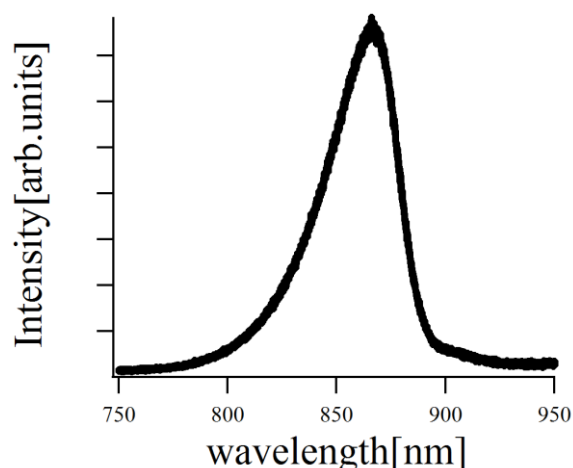


図 6 ヒ化ガリウム ウエハの
フォトルミネッセンススペクトル(532 nm 励起)

WiRE4.0 測定・解析ソフト **WiRE4.0** により, 顕微鏡観察/ラマン測定 of 光路切替え, レーザー波長切り替え, ポイントとライン照射の切り替え, 2 枚のグレーティングの変更など通常測定 of のほぼ全ての操作がソフトウェア上で実行可能である. 解析機能もカーブフィット・ピーク検出・宇宙線除去・マッピング(ピークエリア, ピーク幅, ガウス比率)・多変量解析等々非常に豊富である. また解析用の PC のみであるがデータベース・ライブラリーがインストールされており, spectral search 機能によりスペクトルの照合が可能である.

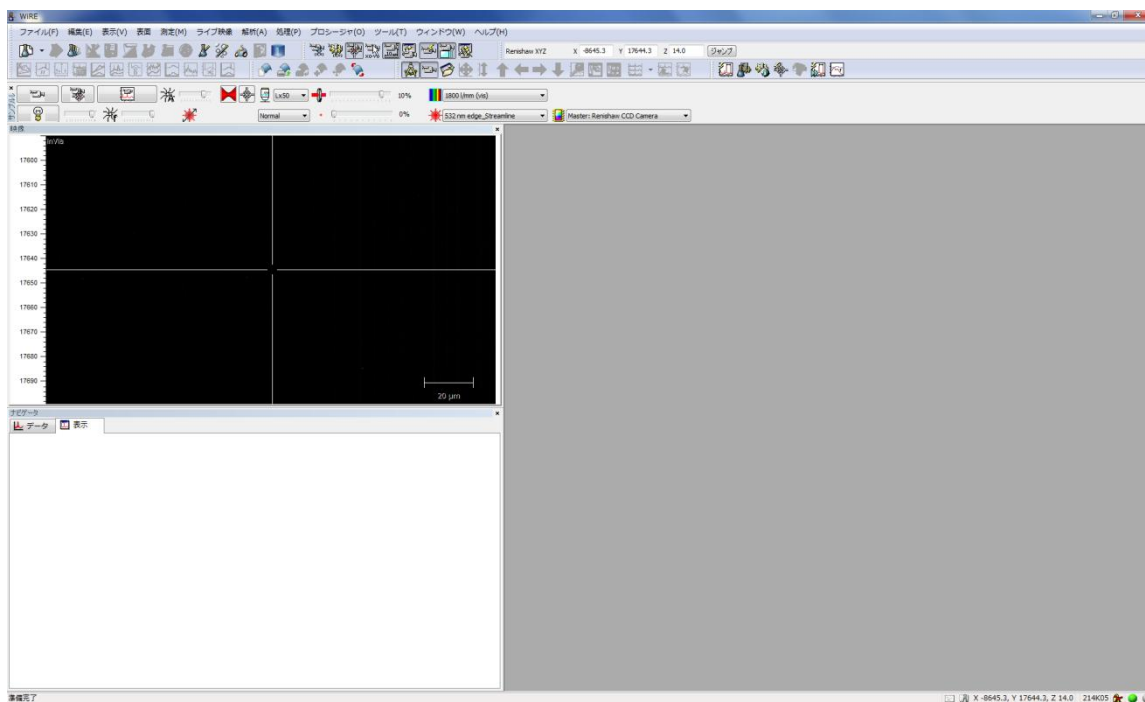


図 7 WiRE4.0 画面

その他の機能 レーザー入射光路には $\lambda/2$ 又は $\lambda/4$ 波長板を, また検出光路には $\lambda/2$ 波長板と偏光子からなるアナライザキットを挿入する事により, 偏光ラマン測定が可能である. また共焦点光学系を利用して深さ方向の情報を取得することで, 3 次元マッピング分析も可能である.