

顕微ラマン分光法による微小試料の測定

Analysis of Minute Samples by Raman Microscope

ラマン分光法は赤外分光法と同様、分子振動に基づくスペクトルを測定することにより、定性分析や分子構造に関する研究に応用されています。ラマン分光法は赤外分光法に比べて、標準スペクトルの数が少ないことが欠点の一つとなっていますが、前処理がほとんどいらない点や水の影響が非常に少ないなどの利点があります。最近では、

装置の進歩に伴い顕微ラマン分光法の感度の向上が目覚ましく、赤外顕微鏡と並び微小試料の定性手段として注目を集めています。

今回紹介しますKAISER OPTICAL SYSTEM INC.社の顕微ラマンシステムは、1 μ mの空間分解能を有しており、ミクロンレベルの分析に最適です。

顕微ラマンシステムの概要

Outline of Raman Microscope System

Fig.1は顕微ラマンシステムの構成図です。レーザー光源から出たレーザー光はファイバーを通して顕微鏡に導かれ、試料からのラマン散乱光は再びファイバーにより分光器に導入されます。分光器ではノッチフィルターによりRayleigh光（照射したレーザー光と同じ波長の散乱光）除去され、次に高精度の透過型ホログラフィックグレーティングによりスペクトルに分光され、電子冷却型のCCDカメラにより検出されます。

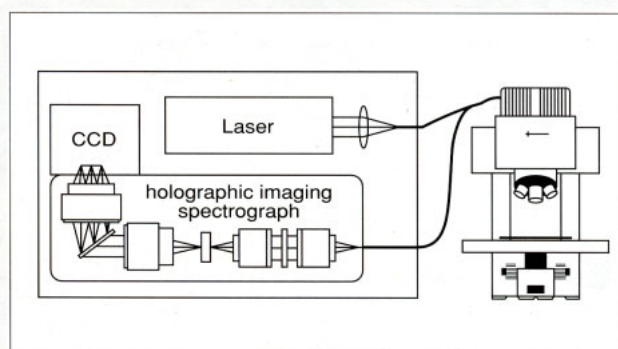


Fig.1 顕微ラマンシステムの構成図
Schematic Diagram of Raman Microscope System

1 μ m ポリスチレンビーズの測定

Messurement of 1 μ m Polystyrene Beads

顕微ラマンシステムにおける測定可能範囲は用いる対物レンズの倍率によって決まります。100倍の対物レンズを用いるとレーザー光を1 μ m にしぼれるため、この条件でスライドガラス上の直径1 μ mの標準ポリスチレンビーズを測定しました。(Fig.2参照)。Fig.3の(a)はポリスチレンビーズ1個分のラマンスペクトルです。(b)は5個集合した部分のラマンスペクトルです。(a)の1100 cm^{-1} 付近に、(b)に見られないガラスのピークが現れていますが、ポリスチレンビーズ1個についても良好なスペクトルが得られることがわかります。



Fig.2 ポリスチレンビーズの拡大写真
Microphotograph of Polystyrene Beads

Table 1 測定条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
Exposure Time	: 5 sec
Accum.	: 1
Magnification	: $\times 100$

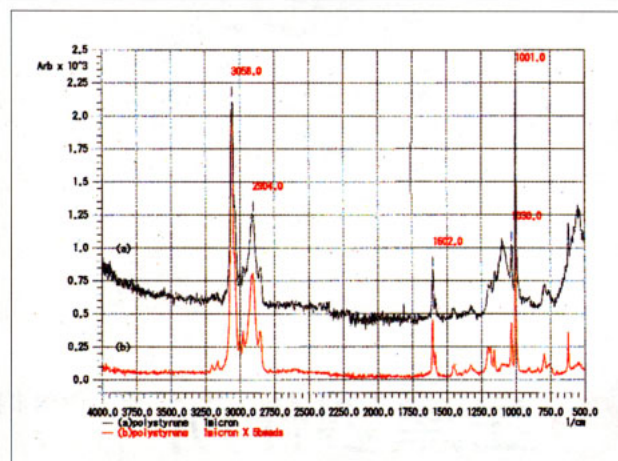


Fig.3 ポリスチレンビーズのラマンスペクトル
Raman Spectra of Polystyrene Beads

ラミネートフィルムの測定 Measurement of Laminated Film

食品包装用に使用されているラミネートフィルムは2~5種類の異なる成分のフィルムを張り合わせたものですが、接着方法には大きくわけて、熔融状態で接着させる方法よ接着剤を用いて圧着させる方法の2通りがあります。後者の場合はフィルム間にさらに1 μ m程度の接着層が形成されますが、顕微ラマンシステムを用いると、このフィルム断面の接着層を測定することができます。Fig.4はマイクロームで切り出したフィルム断面の写真で、このうち細く白く見える部分(b)が接着層です。Fig.5に、接着層およびその両側のラマンスペクトルを示しました。各スペクトルより(a)はナイロン、(b)はポリウレタン、(c)はポリエチレンであることを示しており、膜厚1 μ m程度の接着層の定性が可能であることがわかります。

Table 2 測定条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
Exposure Time	: 5 sec
Accum.	: 1
Magnification	: $\times 100$

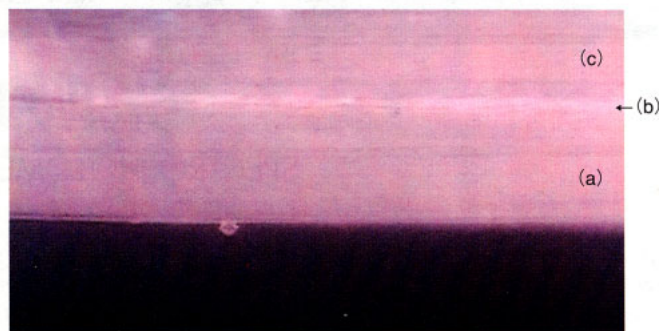


Fig.4 ラミネートフィルム断面の拡大写真
Microphotograph of Cross Section of Laminated Film

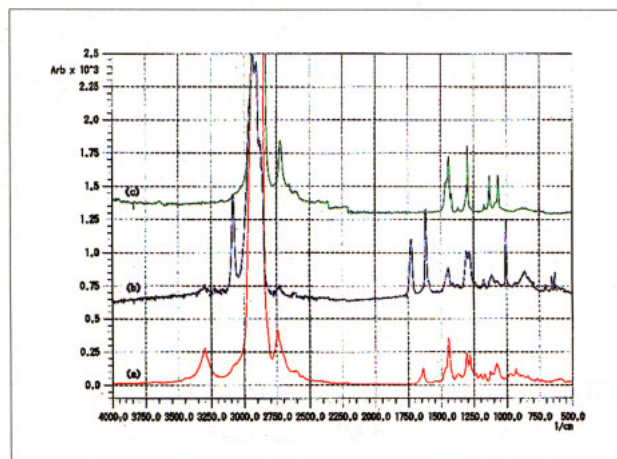


Fig.5 ラミネートフィルムのラマンスペクトル
Raman Spectra of Laminated Film

炭素材料の測定 Measurement of Carbon Materials

炭素材料の微細構造の評価にはラマン分光法が以前より使用されており、特に最近研究の盛んな硬質カーボン膜の評価には、必要不可欠な手法となっています。Fig.6の(a)シリコンウェハー上のダイヤモンドライク膜(2000Å)、(b)はグラファイトのラマンスペクトルです。結晶性の高いグラファイトでは、1582 cm^{-1} 付近に1本のラマンバンドがあり、結晶性が低下するにつれて1350 cm^{-1} 付近に新たなラマンバンドが現れて増大することが知られています。

Table 3 測定条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
Exposure Time	: 1 min
Accum.	: 1
Magnification	: $\times 50$

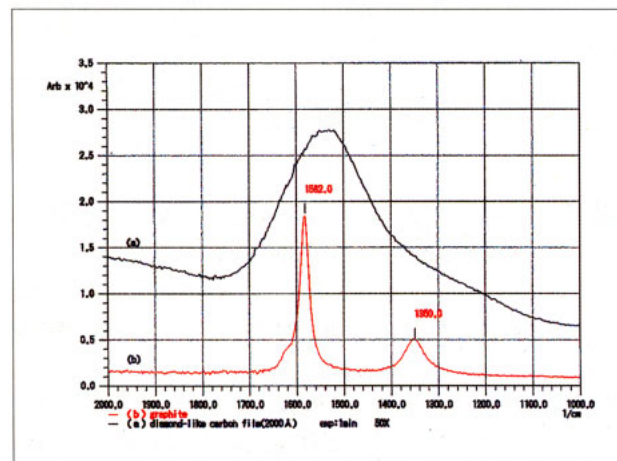


Fig.6 グラファイトとダイヤモンドライク膜のラマンスペクトル
Raman Spectra of Graphite and Diamond-like Carbon Film