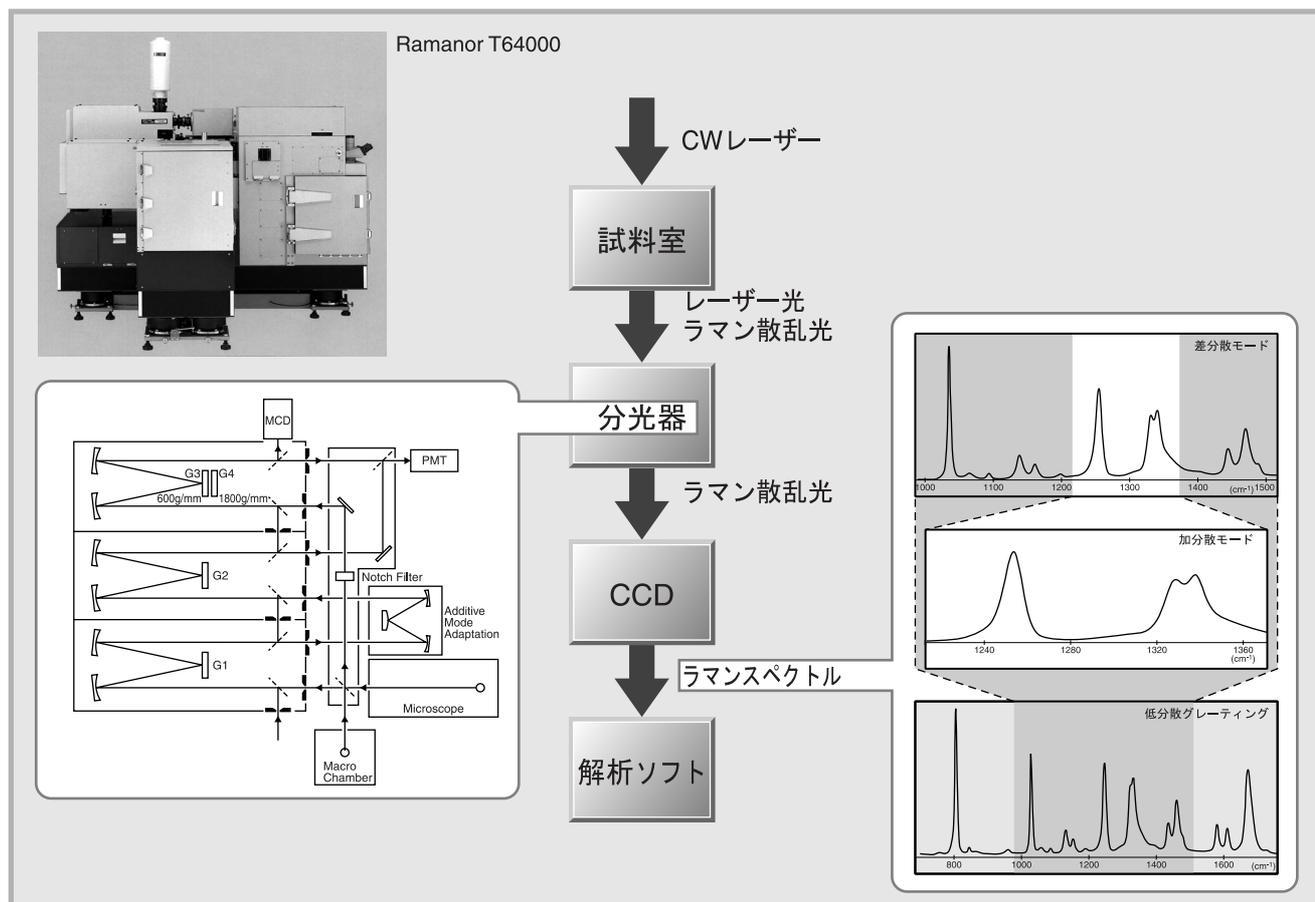


トリプル・レーザラマン分光測定装置 RAMANOR T64000

Triple Raman Laser Spectrometer RAMANOR T64000

岡本 昭一*

* 愛宕物産株式会社



要旨

ラマン分光法は、物質の化学組成の同定や分子構造の解析用として大変有効な分析法である。しかし、ラマン散乱光の強度は非常に微弱なため、とくに高性能の光学系が必要となる。光学関連技術に優れた実績を持つJobin Yvon社は、各種のラマン分光装置を開発、販売している。本稿では、3段のモノクロメータを持つトリプル・レーザラマン分光測定システムRAMANOR T64000を紹介する。

RAMANOR T64000は、サンプルの性状に応じて3種類の測定モードの中から最適な測定条件を選択することができる。ここでは、YBCO系高温超伝導体および塩化水素ガスのラマンスペクトル測定、 α -アルミナの応力測定などの実測例を示す。

Abstract

Raman spectroscopy is a very effective method for the analysis of the formation and structure of materials. As the intensity of a Raman emission is very weak, however, a special high-performance optical system is required. The Jobin Yvon S.A., with an outstanding record in optics-related technology, has developed various Raman spectrometers and put them on the world market. In this paper I will introduce the RAMANOR T64000 triple laser Raman spectrometer with three monochrometers. The RAMANOR T64000 provides selection of the best measuring mode out of three to meet the properties of a given sample. Here I will show you its applications for Raman spectrum measurements of YBCO's high-temperature superconductors and hydrogen chloride gas, stress measurements of α -alumina.

1 はじめに

ラマン分光法は、有機物・無機物の分子構造や組成の決定に有効な分析法として広く使われている。フランスの Jobin Yvon 社 (JY) は、高輝度レーザー光源、高感度光検出器 (PMT)、高性能な回折格子 (ブレード・ホログラフィック・グレーティング) など、得意の光学技術を駆使して各種のレーザーラマン分光装置を開発し、世界中で幅広くお使いいただいている。とくに、JY社が特許を保有している収差補正回折格子 (PAC グレーティング) やマルチチャンネルディテクタ (CCD) を用いた3台のモノクロメータを組み込んだトリプルモノクロメータ T64000 シリーズは、低濃度サンプルを短時間に分析できる高性能レーザーラマン分光装置として注目されている。

一方、レーザーラマン分光装置が広い分野で使われるようになるにしたがい、お客様の用途に合わせてフレキシブルに対応でき、かつ使いやすい装置の提供が求められている。愛宕物産では、これらのニーズにお応えし、T64000をベースとし、新たに設計した顕微試料室などからなる高性能レーザーラマン分光測定システム RAMANOR T64000 (図1) を製品化した。

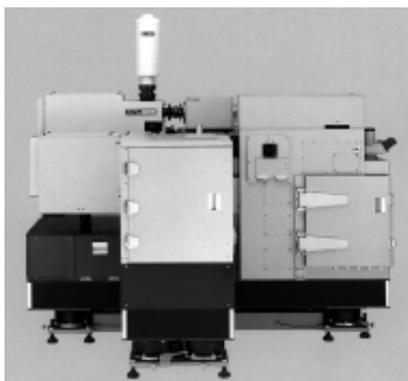


図1 高性能レーザーラマン分光測定システム RAMANOR T64000

2 レーザラマン分光法の測定原理と RAMANOR T64000 のシステム構成

2.1 測定原理

レーザーラマン分光法とは、物質にレーザー光を照射し、出てきた散乱光の波長と強度から物質の特定や濃度を測定する分析法である。物質に光を照射すると、入射光と同じ波長のレイリー散乱と、物質がもつ固有振動により波長が少しだけずれたラマン散乱の2種類の散乱現象が生じる。ラマン散乱は分子振動に起因する現象で、散乱光の波長のずれ (ラマンシフト) はそれぞれの物質に固有の値を持つ。したがって、励起レーザー光の波長を λ_0 とすると、長波長側 (λ_+ : ストークス散乱)、および短波長側 (λ_- : アンチストークス散乱) に分子の振動スペクトルが観察される。しかし、ラマンスペクトルは、他の分光スペクトルに比べ非常に微弱なため、高感度で選択性の高い分光装置が必要となる。

2.2 システム構成

RAMANOR T64000 は、分析目的やサンプルの性状に応じて最適の計測システムを構築することができる、フレキシブルなレーザーラマン分光装置である。全体のシステムは、大きく分けて、レーザー光源、サンプル室、分光部、検出部、演算・表示部とから構成されている。

光源には Ar レーザを標準装備しており、主に 514.5nm と 488.0nm の発振線を利用する。

サンプル室としては、顕微サンプル室、マイクロサンプル室の2つのタイプが用意されており、前者では $1\mu\text{m}$ 、後者は $100\mu\text{m}$ 程度のスポットサイズが得られる。顕微サンプル室は、 $0.05\mu\text{m}$ /ステップの微小送りが可能な X-Y-Z 3軸ステージと、最大 10,000 倍まで拡大観察できる CCD カメラを内蔵しており、半導体のパターンや微小な異物を安定に測定、観察ができる。マイクロサンプル室は、サンプルの性状に応じてレーザーを任意の角度から照射できる構造になっており、ガス、溶液、粉末、バルクなど多様な試料の測定ができる。

分光部は、励起光よりおよそ 8 桁以上微弱なラマン光を選択的にかつロスのないように取り出すためのラマン分光装置の心臓部である。RAMANOR T64000 は、図2に示すように、4 個の回折格子、三段の高性能モノクロメータを直列に配置したトリプルモノクロメータ構成となっている。これらの光学系には JY 社が誇る収差補正回折格子 (PAC grating) やノッチフィルタなどの光学部品と、優れた光学系設計技術が組み合わせられており、迷光の少ない高分解能なモノクロメータである。表1にモノクロメータの主な仕様を示す。

検出器にはマルチチャンネルの固体センサと光電子像倍管 (PMT) が用意されており、計測目的に応じて最適な検出器を選択する。液体窒素冷却型の CCD センサは紫外から近赤外線まで幅広い波長領域 ($200\text{nm} \sim 900\text{nm}$) に高い感度をもっており、とくに高速分析に適している。一方、PMT は低波数域 ($-200\text{cm}^{-1} \sim +200\text{cm}^{-1}$) 高分解能測定に用いられる。

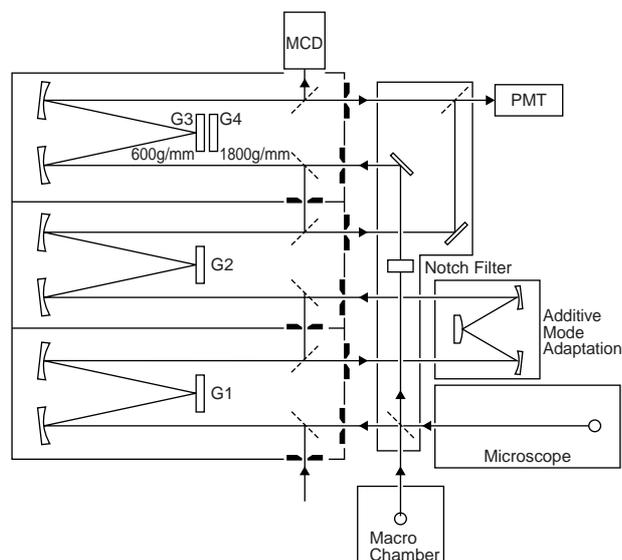


図2 RAMANOR T64000 の光学系

| 測定モード | 回折格子 (本/mm) | 測定範囲 (cm^{-1}) | 特徴 |
|-------|----------------|------------------------------|------------------------------------|
| シングル | 600 | 2100 | 高感度,1ショットの 測定範囲が広い 低波数の測定が不可 |
| | 1800 | 700 | |
| 差分散 | 1800x2, 600 | 1000 | 低波数特性が良好 |
| | 1800x3 | 700 | |
| 加分散 | 1800x3 | 200 | 高分解能 |

表1 各モードの分光特性

3 測定モード

RAMANOR T64000では光路を変えることにより、次の3種類の測定モードが可能である。

(1) 差分散モード

前段2台のモノクロメータの分散方向を逆に結合し励起光の迷光を取り除いたのち、3段目で再度分散する方式である。高い迷光除去効果が得られる方式で、通常は低波数領域の測定に用いられ、約 700cm^{-1} の波長範囲を一度に測定することができる。

(2) 加分散モード

全てのモノクロメータの分散方向を同じ向きにすることにより、最高の分解能を得る方式である。材料中の歪みなど微小なラマンシフトの測定に使われる。

(3) 低分散測定

ラマン光を3段目のモノクロメータに直接導く方法で、分解能はあまり高くないが測定時間が短く、ルーチン作業のスループット向上に役立つ。

図3にサリチル酸メチルのラマンスペクトルを上記3種類のモードで測った結果を示す。

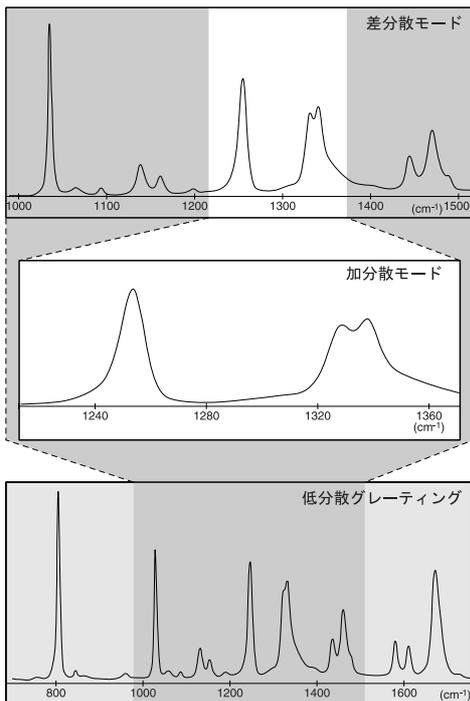


図3 サリチル酸メチルの3種類のモードによる測定結果

4 応用例

RAMANOR T64000は以上のような優れたハードならび機能を持っているため、幅広い分野でお使いいただいている。以下に、特長的な応用例を示す。

4.1 YBCO系高温超伝導体の測定

一般に、高温超伝導体はラマン散乱強度が非常に微弱で、スペクトル測定が難しい材料である。YBCO系高温超伝導体を、ダブルモノクロメータU1000で測定した場合と、RAMANOR T64000の差分散モードで測定した結果を図4に示す。後者の場合、測定時間が15分と大幅短縮されており、また、低波数側のベースラインも下がっている。この結果から、高温超伝導体のような物質でも、高感度差分散モードを使うことにより散乱光の影響のない、高精度のラマンスペクトル測定が可能であることがわかった。

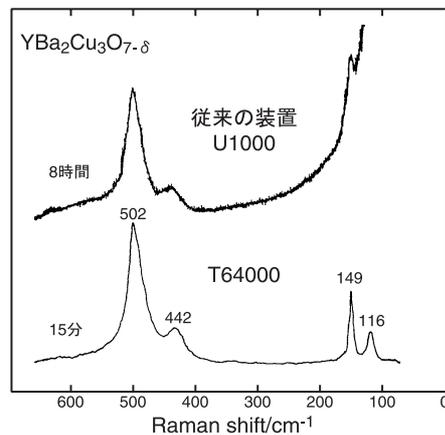


図4 YBCO系高温超伝導体の測定結果

4.2 塩化水素ガスの測定

ラマン分光法は、等核2原子分子(N_2 , O_2 , H_2 など)やガラスや樹脂中の気泡など赤外線吸収法では困難な気体の測定は潜在的に可能性は高い。しかし、従来は、分子密度が低い気体状態ではラマン散乱強度が低くなるため微量成分の分析は困難であった。150ppmの塩化水素を混合させた空気の、RAMANOR T64000のシングルモノクロメータモードを使って、 2100cm^{-1} の広範囲を一度に測定した結果を図5に示す。高感度なラマンスペクトルが得られている。

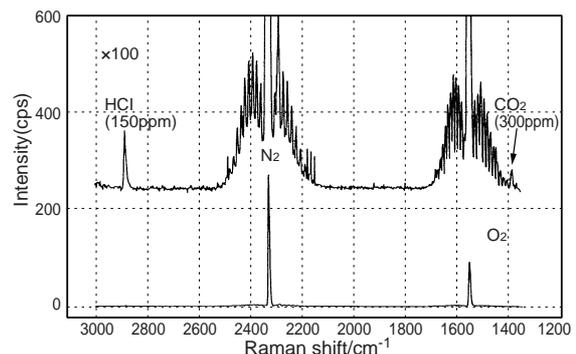


図5 塩化水素ガスの測定結果

4.3 アルミナの応力測定

-アルミナに圧力を加えるとラマンシフトが生じるが、この現象は静水圧のモニタリングに利用される。アルミナの残留応力とラマンシフトの間には次式の関係があり、この式から -アルミナの残留応力の分布を算出することができる。

$$\Delta \nu = 2.53 \times 10^{-3} \cdot \sigma$$

ただし、 $\Delta \nu$: 発光線のピークシフト (cm^{-1}), σ : 残留応力 (MPa)

図6は ZrO_2 (7%) を混入させた Al_2O_3 焼結体製バイトの、先端部に発生する残留応力分布を RAMANOR T64000 を測定した結果である。先端の凹部に引っ張り応力が集中していることがわかるが、これは、RAMANOR T64000 が非常に微小なラマンシフトを高感度に検出できることを証明する一例である。

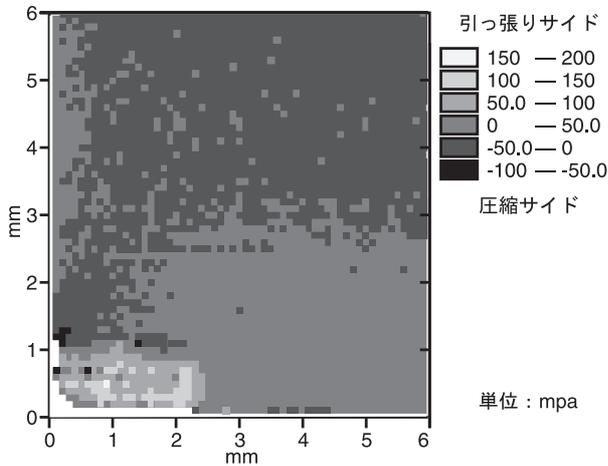


図6 アルミナ製バイトの残留応力分布

4.4 PET 薄膜の in-situ 測定

高感度、高速ラマン分光装置は、各種材料の化学反応や構造の動的変化を追求する in-situ モニタとしても適用可能である。ポリエチレンテレフタレート (PET) 膜の、RAMANOR T64000 による熱走査ラマンスペクトルの変化を図7に示す。ここでは、サンプル温度を $10^\circ\text{C}/\text{m}$ の速度で昇温しながら、15秒ごとにラマンスペクトルを測定した。図8に 1096cm^{-2} 付近のラマンバンドパラメータの温度変化を示すが、 140°C と 260°C 付近での急激な変化は PET の結晶化および融解に対応しており、両者の速度に差のあることが明確に読み取れる。

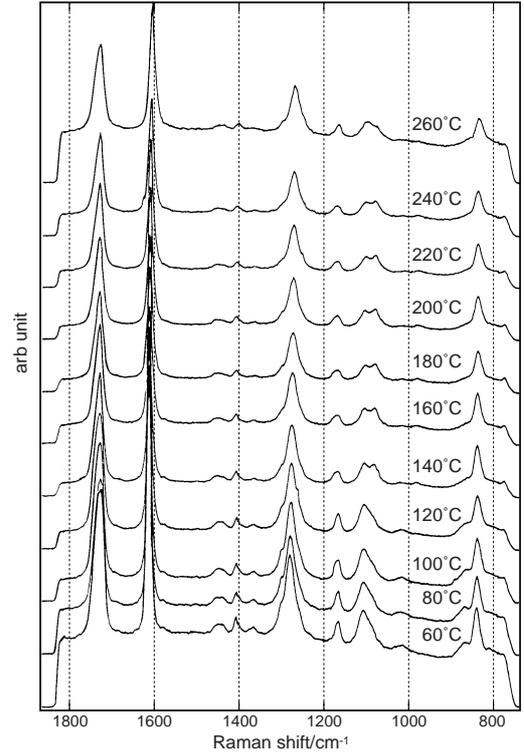


図7 PET 膜の熱走査ラマンスペクトル

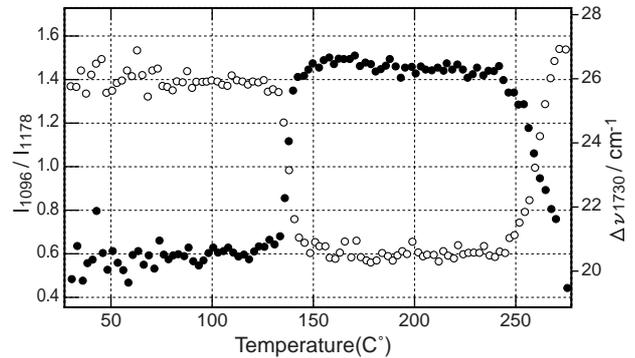


図8 1096cm^{-2} 付近のラマンバンドパラメータの温度変化

5 おわりに

以上紹介したように、JY社の優れた分光技術をベースとした RAMANOR T64000 は、その高い性能から新たな応用分野への発展が期待されている。とくに、CVD やスパッタリング装置メーカーとのアライアンスを組むことにより、製膜時の膜質評価用装置への展開も可能性が高くなってきた。一方、得られた結果を解析し、フィードバックするときのデータベースや解析ソフトは、赤外分光法と比べると、まだまだ十分ではない。本稿がきっかけとなり、お客様と情報を共有することにより、ラマン分光装置のさらなる発展を願っている。

最後になったが、RAMANOR T64000 の実測データの転載を快諾いただいた、(株)東レリサーチセンターの片桐元、村木直樹、石田英之の各氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 片桐 元, The TRC News 36, 37 (1991)
- 2) S.E.Moris, D.R.Clarke, J.Am.Ceram.Soc., 733189 (1990)
- 3) 村木直樹, 片桐 元, 石田英之,
第44回高分子討論会, I-20-08 (1995)



岡本 昭一

Shoichi OKAMOTO愛宕物産株式会社
システム営業部
副部長**Coffee break 2****A French View of Science and Technology**

Although science is a versatile word, it is generally regarded as the knowledge of rules, governing phenomena, facts, or objects, verifiable by experimental methods. Strictly speaking, it is necessary to distinguish the several levels of science between fundamental science and applied science. The fundamentalist studies nature as a simplified abstraction, in order to discover the fundamental laws of nature. The experimentalist describes the actual behavior of nature in its complexity. An experimentalist is close to application in the sense that he often conducts research in the perspective of applications. However, applying science at a technological level, by creating commercial products, is usually the role of the engineer. Engineering is not limited to science, but includes organizing and managing production units, and thinking of the product in commercial terms.

One specificity in French view of science comes from an education system, several hundred years old, that separates and opposes two institutions: universities and "ecoles." French universities are similar to those in Japan in terms of their educational goals—a high level of scientific knowledge that is kept up-to-date by the size and the diversity of the institution. University graduates are typically researchers and professors. However, the university often does not provide commercially-oriented engineering courses. Such courses are offered by ecole institutions, in which education is very specialised and technically oriented, with an emphasis on business skills.

This division of educational roles into distinct institutions is not strictly defined, but often overlapping. It is common to see universities integrating management courses in their programs, creating their own engineering schools, or conducting research programs sponsored by industry. On the other hand, ecoles attract many students who are focused on fundamental science. This is a result of a system of selection in which the main criteria is the prestige of the school. It is common for engineering students to attend university courses during or after the completion of their ecole studies.

This traditional competition between the two institutions drastically enhances the contrast in the French imagination between what is applied, and what is fundamental science. On one hand, some university scholars readily disregard any technical aspects in science for the sake of abstraction. On the other hand, some engineering graduates no longer consider themselves to be scientists, but consider to be generalists, with purpose to take up at executive positions. The middle ground of applied science, which is experimental but not industrially-oriented, is classically the weakest part of the system.

Caroline Houyez

Atago Bussan
Tokyo, Japan