

ラマンイメージングを用いた可視化分析

株式会社住化分析センター 千葉ラボラトリー 材料解析グループ
石竹美帆

1. はじめに

物質に光を照射すると、物質表面で光の一部が散乱する。散乱光の多くは入射光と同じ波長のレイリー散乱光であるが、入射光と異なる波長を持つ散乱光がごくわずかに観測され、これをラマン散乱光という。

ラマン分光法では、このラマン散乱光の波長差が物質の分子振動のエネルギーに相当することを利用して、発生したラマン散乱光を波長ごとに分光して検出することで、物質の分子構造や結晶構造などを解析することができる。ラマンスペクトルから得られる情報の概要を図1に示す。ラマンバンドのピーク波数からは化学結合の種類、ピーク位置のシフトからは応力・歪み、ピークの幅からは結晶性、ピークの強度からは濃度や配向などの情報が得られる。

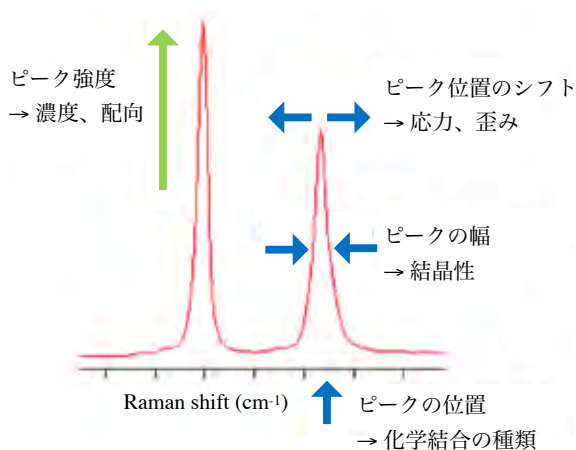


図1 ラマンスペクトルから得られる情報

顕微鏡を組み合わせた顕微ラマン分光光度計を用いると、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微小領域を狙って測定でき、さらに二次元（面分析）あるいは三次元のイ

メージング測定が可能である。以上のような特長を活かし、ラマン分光法は、半導体、高分子、電池材料、医薬品、生命科学等のさまざまな分野の微細構造解析に広く用いられている。

本稿では、ラマン分光法を用いたイメージング測定の特徴と事例を紹介する。

2. ラマンイメージングによる可視化分析

2-1. ラマンイメージングの測定方法

顕微ラマン分光光度計の装置構成例を図2に示す。ラマンイメージングは、レーザー光を試料に照射して面内を走査し、一定面積の情報を得る方法である。イメージング測定により得られた情報を二次元あるいは三次元に表示することで、化学結合、結晶構造、濃度などの分布を高い空間分解能で可視化することができる。また、共焦点光学系を利用すれば、レーザー光が透過する試料の内部を狙って測定することができ、断面作製することなく深さ方向のイメージング測定を行う、あるいはガラス窓越しに内部の測定を行うことも可能である。

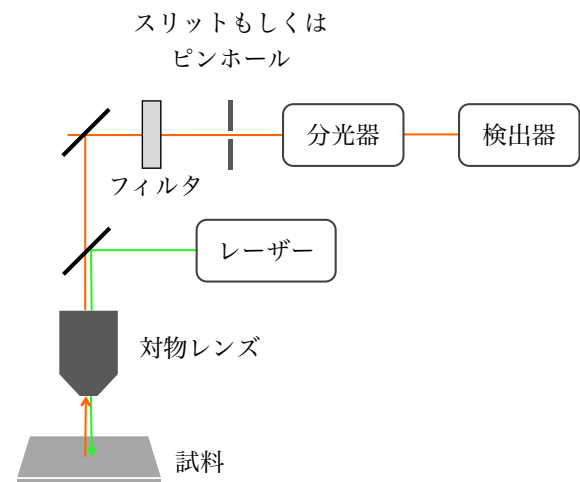


図2 顕微ラマン分光光度計の装置構成例

イメージング測定手法は大きく分けて2種類あり、試料ステージを移動しながら対象座標を1点ずつ測定する方法、レーザーをライン状または面状に広げて試料に照射し、一度に各点のスペクトルを得る方法がある。前者は古くから実施されている方法であるが、測定に膨大な時間を要する。これに対し後者は、より短時間で測定ができることに加え、レーザー照射による試料ダメージを低減させる利点もあることから、近年普及が進んでいる。

一方でラマン分光法の大きな課題は、試料から発生する蛍光妨害である。試料の持つ発光波長が照射レーザー波長付近にあると、微弱なラマン散乱光に蛍光が重なることにより、ピークが観測できない。共役系構造を持つ成分や劣化した有機物は、強い蛍光が発生することから注意が必要である。このような蛍光妨害は、近赤外もしくは紫外へのレーザー波長の変更、蛍光退色の確認、スリットなどの測定条件設定により影響を低減できる場合があるが、蛍光影響を回避できずピークが検出できない試料に出合うこともしばしばある。

2-2. ラマンイメージングの解析方法

イメージング測定の解析は、他の成分と干渉しないラマンバンドや結晶性を反映するラマンバンドを選択し、強度や半値幅などの値を色付けすることでラマンイメージを作成する。特定のポイント測定では単一成分と思われていた試料でも、イメージング測定により複数成分の混合物であることが判明する場合があります、見た目では隠れていた情報が得られるという利点がある。

イメージング解析結果の妥当性を確認するには、グループ振動数表^[1]やデータベースとの照合、赤外分光法など他手法との比較が有用である。ラマンスペクトルのデータベースは赤外吸収スペクトルと比較して数が少なかったが、近年一定数の化合物が収録されたライブラリも販売されている^[2,3]。ただし、未知物質の解析には物足りない場合があることから、データベースのさらなる充実化が期待される。また、イメージング測定で得られる膨大なデータを、人が網羅的に確認して解

析するのは限界があることから、統計・多変量解析を用いてわずかなスペクトル差を検出、ノイズ除去やスペクトル前処理を行うなどの技術も利用されており^[4]、今後簡便かつ高度なデータ解析が可能なソフトウェアの発展も期待される。

3. ラマンイメージング事例

3-1. 錠剤表面の成分分布解析

医薬品製剤の多くを占める錠剤には有効成分の他に、賦形剤、崩壊剤、コーティング剤などの添加剤が配合されている。錠剤に含まれる各成分の分布や均一性は、製品の安定性や機能性などに影響を与えることから、各成分の分布を確認することが重要である。また、医薬品の有効成分は複数の結晶構造を持つものが多く、結晶形により活性が異なる場合があるため、結晶多形の評価が必要となる。ラマン分光法は、1 μm以下の分解能で結晶粒子を狙って測定でき、結晶多形の識別が可能であることから、結晶形のスクリーニングにも活用されている^[5]。

錠剤表面のラマンイメージング測定を行い、各含有成分のラマンバンド強度から得られた成分分布のイメージ像を図3に示す。図3では、有効成分(緑)および賦形剤である乳糖(ピンク)が全体に分布しており、滑沢剤であるステアリン酸マグネシウム(黄)は2成分と比較して分布量が少ないことがわかる。ラマンイメージにおける各成分のおおよその面積率を解析した結果、有効成分が58%、乳糖が37%、ステアリン酸マグネシウムが5%であった。ラマンイメージから得られる面積率は、厳密な定量値ではないが、測定面における各成分の相対量を数値化して比較することができ、錠剤の品質管理や不具合解析に利用できる。

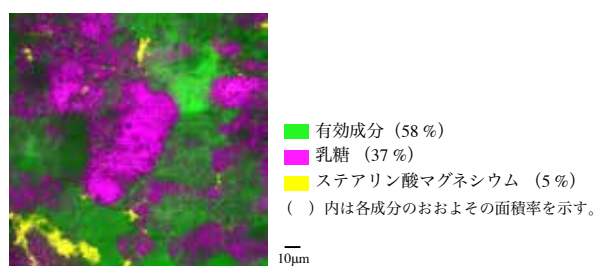


図3 錠剤表面のラマンイメージ

ラマンイメージングは、電極材料中の活物質・導電助剤等の成分分布、ブレンドポリマーや樹脂中のフィラーの分布、岩石中の鉱物種の分布などの多様な混合物の成分分布解析に適用可能であり^[6,8]、成分分布解析の有力なツールであるといえる。

3-2. 半導体材料の応力分布解析

半導体デバイスは年々小型化・微細化が進んでおり、デバイスに応力・歪みが生じると性能不良や故障の要因となりうるため、応力の管理が重要となっている。応力評価手法は、ラマン分光法のほか、歪みゲージやX線回折法(XRD)などが用いられているが、微細なデバイスを評価するには、空間分解能が優れたラマン分光法が適していると考えられる。ラマン分光法は、非破壊・非接触で測定できることに加え、共焦点機能を用いて深さ方向に測定することで、非破壊で深さ方向の応力イメージング測定を行うことも可能である。

結晶格子に応力がかかると、原子間の結合力が変化するため、応力がかかっていない状態と比較してラマンバンドのピーク位置がシフトする。こ

の特性を利用し、シフト変化量から応力のかかり方と大きさを推定するのに活用されている。ただし、応力評価では、 0.1 cm^{-1} 以下のわずかなシフト差を解析するため、高い波数分解能での測定に加え、標準物質を用いた波数位置の補正およびピークフィッティング解析を行う必要がある。

Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) デバイスを試料とし、内部を露出させた後、センサ部表面のラマンイメージング測定を行った。図4にセンサ部の光学顕微鏡写真およびラマンイメージを示す。図4(b)および図4(c)は、 520 cm^{-1} 付近に観測される単結晶シリコン由来のラマンバンドについて、標準物質を用いて波数位置を補正したシフト変化量のイメージ像を作成し、応力分布を可視化したものである。図4(b)は約 $400 \mu\text{m}$ 角を測定し、図4(c)は図4(b)の一部を拡大し、約 $80 \mu\text{m}$ 角でイメージング測定を行った。微細構造の形状や位置によって応力のかかり方が異なることがわかり、図4(c)のように拡大することで $1 \mu\text{m}$ 以下の空間分解能で応力分布を解析することができる。

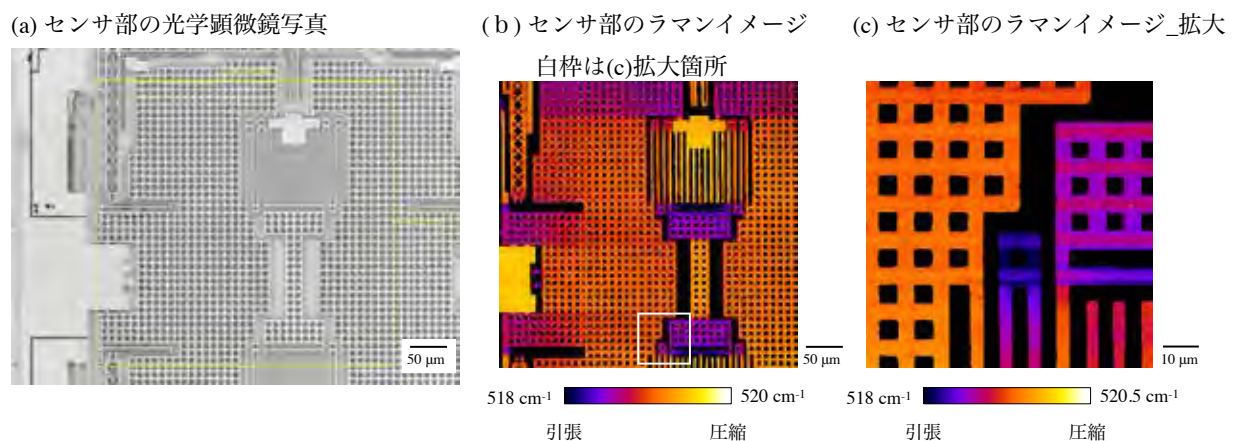


図4 MEMS センサ部の光学顕微鏡写真(a)およびラマンイメージング(b),(c)

ラマンイメージングによる応力分布解析は、今回紹介した半導体デバイスのほか、セラミックスや高分子材料にも応用されている^[9,10]。これまで幅が広いラマンバンドが観測される試料の応力評価は難しかったが、ガラスのラマンバンドから応力分布を解析する方法、シャープなラマンバンドを持つ成分を配合し、その成分のシフト変化量

から応力を評価する方法も検討されており^[11,12]、適用材料の拡大が期待される。

3-3. 高分子材料の結晶性分布解析

ポロプロピレン(PP)は、汎用プラスチックとして各種製品の筐体や自動車材、包装材料などに広く使用されている。PPは結晶性高分子であり、

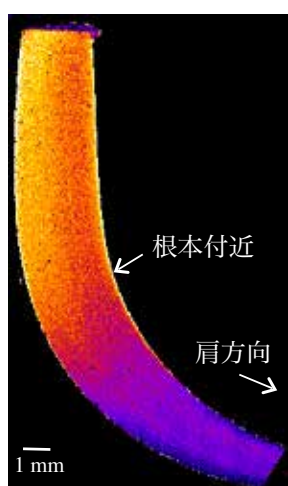
結晶化度が高すぎると不透明となり外観が変化することに加え、結晶性の違いにより物性特性も変化することから、結晶性の把握が重要となる。

高分子材料の結晶性評価には、示差走査熱量分析法 (DSC) や XRD が一般的に用いられるが、これらの手法は一定量の試料が必要であるため、 μm オーダーの微小領域の結晶性評価は困難である。ラマンは、PP の分子骨格である C-C 伸縮振動に強い活性を有しているため、結晶性バンドの強度や面積を利用し、高い空間分解能での結晶性イメージングが可能である。

PP 製ボトルのネック部分について、断面作製後にラマンイメージング測定を行った。結晶性バ

ンドの強度比のラマンイメージおよびラマンスペクトルを図5に示す。PP のラマンスペクトルは、結晶相の規則構造領域に由来する 808 cm^{-1} 付近のバンド、欠陥構造領域に由来する 841 cm^{-1} 付近のバンドが観測される^[13]。これらのバンド強度比 (I_{808} / I_{814}) と結晶化度に相関があることを利用して、強度比から結晶性の高低を比較することができる。図5(a) は、 I_{808} / I_{814} を用いてラマンイメージを作成し、 I_{808} / I_{814} の値が大きいほど結晶化度が高いことを示す。ネック部分の根元から肩方向にかけて徐々に結晶性が変化しており、根元よりも肩付近で結晶化度が低いことがわかる。

(a) PP 断面のラマンイメージ



低い 結晶化度 高い

(b) ラマンスペクトル

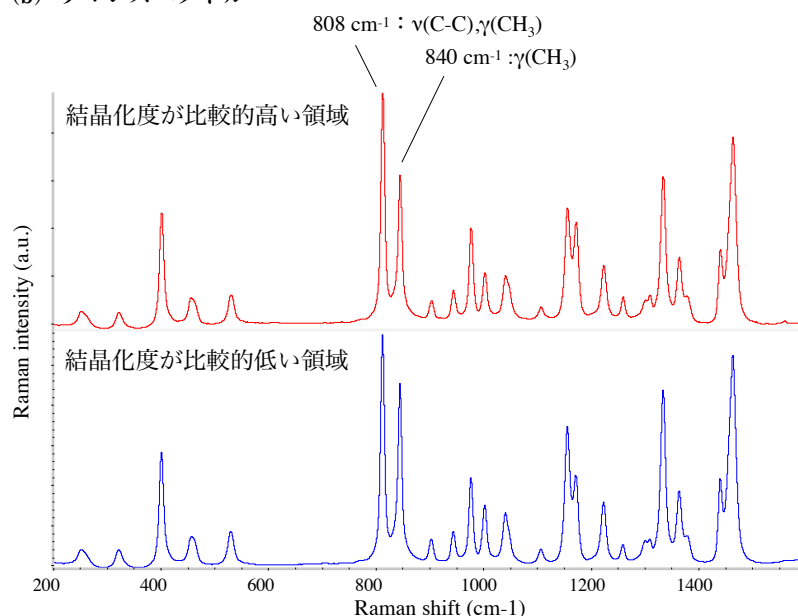


図5 PP 製ボトル断面のラマンイメージ(a) およびラマンスペクトル(b)

ラマン分光法は、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) など多くの結晶性高分子の解析が可能であり、DSC などの他手法との相関を確認することで結晶化度を見積もることも検討されている^[14,15]。結晶性イメージングは、成形条件が異なる試料の比較や外観不良、劣化などの不具合解析にも役立つと考えられる。

4. まとめ

ラマンイメージングを用いた可視化分析について、分析事例を交えて紹介した。ラマンイメージングは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の高い空間分解能で化学情報を可視化できる有用な手法のひとつといえる。ただし、装置や測定条件により結果が変化する点、成分による感度差がある点などの留意事項もあることから、手法および装置の特性を理解し、試料

の構成元素や分子構造も踏まえた上で測定・解析を行う必要がある。また、ラマンでしか得られない知見がある一方、ラマンの結果だけでは解釈が難しい事象も多くあることから、赤外分光法や元素分析、顕微鏡観察などの他の分析手法と組み合わせることも重要となる。複数手法の結果を総合的に解析することで、ラマンで得られた情報を補完することができ、データベースの蓄積にも繋がると考えられる。

ラマンイメージングは、非破壊・非接触、ガラス越しでも測定可能といった測定上の利点をうまく使うことで、温度や電圧印加などさまざまな条件下での測定や適用試料の拡大が進むと考えられ、先端材料のイメージング技術として今後も発展していくことが期待される。

◎参考文献

- [1] 濱口 宏夫, 岩田 耕一, 分光法シリーズ第1巻
ラマン分光法, 講談社 (2015)
- [2] <https://sciencesolutions.wiley.com/solutions/technique/raman-ja/?lang=ja>
- [3] <https://www.stjapan.co.jp/products/429#a10>
- [4] ラマン分光スペクトルデータ解析事例集, 技術情報協会 (2022)
- [5] 上野 高裕, 浦上 康司, 東 篤也, 梅本 和一, 神戸 正幸, 北村 桂介, YAKUGAKU ZASSHI, 125(10), 807-814 (2005)
- [6] H. Fukumitsu, M. Omori, K. Terada, S. Suehiro, The Electrochemical Society of Japan, 83 (11), 993-006 (2015)
- [7] K. Taksapattanakul, T. Tulyapitak, P. Phinyocheep, P. Ruamcharoen, J. Ruamcharoen, F. Lagaede, M. Edely, P. Daniel, Polymer Testing, 57, 107-114 (2017)
- [8] 鈴木 昭夫, 近藤 忠, 大谷 栄治, 岩石鉱物科学, 30, 241-246 (2001)
- [9] Colomban, P., Advanced Engineering Materials, 4 (8), 535-542 (2002)
- [10] 木田 拓充, 比江嶋 祐介, 新田 晃平, 高分子論文集, 75, 6, 497-506 (Nov. 2018)
- [11] N. Terakado, R. Sasaki, Y. Takahashi, T. Fujiwara, S. Orihara, Y. Orihara, Communications Physics, 3, 37

(2020)

- [12] Q. Zhao, R. J. W. Wood, H. D. Wagner, Applied Physics Letter, 78, 12, 1748-1750 (2001)
- [13] A. S. Nielsen, D. N. Batchelder, R. Pyrz, Polymer (Guildf) , 43(9), 2671-2676 (2002)
- [14] B. H. Stuart, Vibrational Spectroscopy, 10, 2, 79-87 (1996)
- [15] R. J. Lehnert, P. J. Hendra, N. Everall, Polymer, 36, 12, 2473-2476 (1995)