

顕微レーザーラマン分光法による 先端材料評価技術

物質中の分子構造や結晶構造に関する情報を得るためには、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) や X 線回折法 (XRD) が一般的に用いられている。近年、レーザーラマン分光法は、光学系や検出器、データ解析等の技術の加速的な発達により、FTIR や XRD で調べることができなかった $1\mu\text{m}$ レベルの微小部分析が可能な分析法として注目されている。さらに、レーザーラマン分光法は、各種マッピング機能、共焦点機能など特徴的な機能を多く持つ分析法であることから、先端材料の開発やトラブル解明などに貢献しうるものと考えられる。そこで、本稿では、ラマン分光法の持つこれらの特徴について概説したうえで、その具体例を紹介する。



技術本部
応用化学事業部
西神分析室
磯尾 賢太郎



技術本部
応用化学事業部
西神分析室
足立 涼子

参考文献

- *1) 西岡利勝ほか: 顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用, 技術情報協会 (2008)
- *2) 西岡利勝ほか: 先端材料開発における振動分光法の実用, シーエムシー出版 (2007)

C-1 レーザーラマン分光法の原理

光学顕微鏡の対物レンズを通して集光した振動数 ν_0 のレーザー光を物質に照射すると、その大部分は入射光と同じ振動数を持つ光として散乱される (レイリー散乱)。しかし、原子核が振動数 ν_1 で振動していると、わずかな確率で ν_0 とは異なる振動数 $\nu_0 - \nu_1$ (ストークス散乱)、 $\nu_0 + \nu_1$ (アンチストークス散乱) の光も散乱される。これがラマン散

乱光である。この振動数の変化は分子や結晶の振動状態と関係付けられるため、この変化を精密に解析することにより、物質の組成や構造の情報を得ることができる。なお、この変化 ($\pm \nu_1$) のことをラマンシフトと呼び、ラマンスペクトルでは横軸にラマンシフトを表示する。

C-2 レーザーラマン分光法の特徴

第1表 レーザーラマン分光法、FTIR、XRDの特徴の比較

		レーザーラマン分光法	FTIR	XRD
機能	構造解析	分子構造、結晶構造解析 (無機物、有機物)	分子構造解析 (主に有機物)	結晶構造解析 (主に無機物)
	定量分析	不可	不可	可能
	空間分解能 (微小部測定)	$1\mu\text{m}$ ~	$20\mu\text{m}$ ~	$300\mu\text{m}$ ~ (微小部XRD: $10\mu\text{m}$ ~)
	バルク測定	~数百 μm 領域 (深さ~数 μm 程度)	~mmオーダー領域 (深さ~数 μm 程度)	~mmオーダー領域 (深さ~数百 μm 程度)
	マッピング測定 (イメージング解析)	任意の矩形領域、ライン 分解能: サブ μm ~ 領域: ~数mm四方	任意の矩形領域、ライン 分解能: 数 μm ~ 領域: ~数百 μm 四方	一般的ではない
	非破壊インクルージョン測定	可能 (光透過性材料に限る)	不可	不可
	大気非開放測定	可能 (専用の治具が必要)	可能 (専用の治具が必要)	可能 (専用の治具が必要)
対象試料	有機物 / 無機物	いずれも対象 (熱に敏感な物質、蛍光を発する物質等は測定困難)	いずれも対象 (特に有機物に有効、黒色物は不可)	いずれも対象 (特に無機物に有効)
	物質の状態	固体、液体、気体	固体、液体	固体
	結晶性	低結晶 ~ 高結晶	低結晶 ~ 高結晶	高結晶
	必要試料量	数 μg ~ (数 μm 程度の1粒子から)	数mg以上 (数十 μm 程度の1粒子から)	数mg以上 (数百 μm 程度の1粒子から)
	前処理	ほとんど必要ない	必要な場合が多い	ほとんど必要ない

* 上記内容はあくまで一例であり、測定法や試料の種類・状態によって変動する。

第1表に、代表的な構造解析法として、レーザーラマン分光法、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、および X 線回折法 (XRD) の特徴の比較を行った例を示す。ラマン分光法は、幅広い測定や分析試料の多様性などの点で、FTIR や XRD と相補的な位置付けにあるといえる*1)*2)。また、レーザーラマン分光法のもっとも大きな長は、 $1\mu\text{m}$ レベルの高い空間分解能を有することであり、微小部分析にきわめて有効な手法である。さらに、特筆すべき長として、次のようなものがあげられる。

- ① 様々な構造を持つ炭素材料の固有の情報をスペクトルの変化として高感度に検出することができる。
- ② 優れたマッピング測定機能とイメージング機能を有する。
- ③ 光を透過する材料では共焦点機能による内在物の非破壊分析が可能である。

①について、レーザーラマン分光法では、単結晶からアモルファスまで様々な構造を持つ炭素材料に対してそれぞれ固有のスペクトルが検出される。また、多くの炭素材料において、入射光のエネルギーが物質の光吸収に相当するエネルギーの場合にラマン散乱強度が著しく増大する共鳴ラマン効果が現れるため、炭素材料に対する選択的かつ高感度な分析が可能である。これらの特長から、炭素1つ分の原子層である単層グラフェンから、カーボンナノチューブ(CNT)、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、リチウムイオン電池の負極材料として用いられるグラファイトなど、様々な炭素材料の結晶性、構造欠陥、構造の特徴付けなどに活用することができる。

②に示す特長では、様々な材料の化学構造や結晶状態、内部応力などの情報を位置情報と合わせて可視化して解析することが可能となる。当社の装置では、XYステージによる試料移動やレーザービームの高速走査、レーザービームの高精度なステップ移動を目的に応じて組み合わせることができる。これによって、

数 μm からmmオーダーまでの領域とサブ μm から数百 μm までの分解能を任意に選択したマッピング測定が可能となり、ミクロからマクロまでの様々なイメージング解析を行うことができる。

③における共焦点機能とは、レーザーの焦点の合っている部分のラマン散乱光のみを選択的に測定する機能である。これにより、対象物までレーザーが到達し、かつラマン散乱光が十分な強度で透過する材料であれば、内部に存在する対象物にフォーカスした非破壊測定が可能となる。この機能を用いれば、樹脂内部の異物やフィッシュアイ、有機ELにおけるブラックスポットの調査など特定の位置情報の取得による異常原因調査や、特定の条件下におかれた試料の外部からのin-situ評価が可能である。また、レーザーの焦点位置を精密に移動させながら連続測定することで、深さ方向プロファイルの取得も可能である。

次章では、上記に示したレーザーラマン分光法の特徴を示す事例を紹介する。

C-3 分析事例

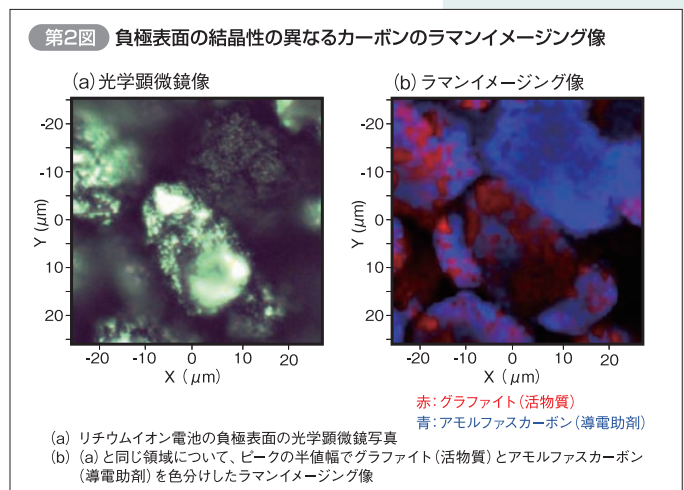
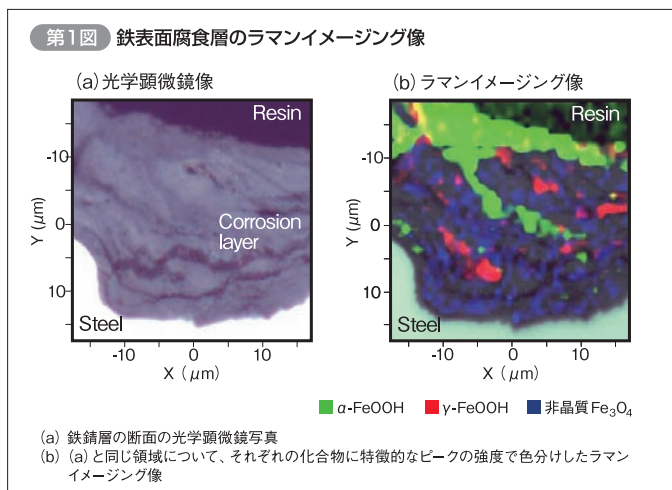
3-1 腐食構造の分析

鉄部材表面に生成した錆層について、断面方向から錆成分の分布のイメージング評価を行った例を第1図に示す。得られたラマンスペクトルを解析することで成分を同定し、それぞれの成分に固有のラマンピークの強度の分布をイメージ像とすることで、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、非晶質 Fe_3O_4 が層状に分布している様子が確認できる。また、この層状構造を解析することで、腐食速度などの推定につなげることができる。ただし、これらの腐食生成物の構造を特定するためには、物質名とラマンスペクトルを対応させたデータベースが必要であるが、ラマン分光法では本格的に利用されてからの歴史が浅いため、標準的に市販されている

スペクトルデータベース集では、物質名が特定できない場合がある。そこで、当社では、いくつかの金属類について様々な腐食生成物の標準物質を入手または合成して、100種類以上のスペクトルを新たにデータベース化し、解析精度の向上もを行っている。

3-2 結晶性の分布評価

結晶性はラマンピークの半値幅と相関があることから、ピークの半値幅を解析することで結晶性に関する情報を得ることができる。第2図にリチウムイオン電池の負極表面における結晶性の異なる2種類のカーボン(グラファイト(活物質)とアモルファスカーボン(導電助剤))について、イメージ



ング評価を行った例を示す。半値幅の解析により活物質と導電助剤を明確に区別し、それらの分布状態を観察することができている。また、同様にグラファイトの結晶状態変化を比較観察することで、様々な充電状態におけるLiの吸蔵状態や劣化状態を推定することができる。なお、リチウムイオン電池の状態評価においては、後述する大気非開放測定技術がさらに威力を発揮する。

3-3 応力の分布評価

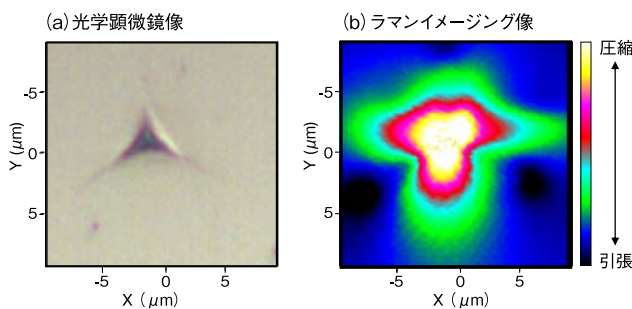
半導体の微細素子などにおいてはその特性が局所的な応力に大きな影響を受けるため、微小領域の応力分布を評価することが必要とされる。ラマン分光法で得られるスペクトルは、応力や歪みを持った状態の格子振動が無応力の状態と比べて変化することにより、ピークのシフトが観察される。たとえば、Siのラマンピークは通常 520cm^{-1} に現れるが、引張応力を持つと低波数側へ、圧縮応力では高波数側へとシフトすることが知られている^{*3)}。

第3図に圧痕を施した単結晶Si基板について応力の分布をイメージング評価した例を示す。圧痕周辺の微小領域において引張および圧縮応力が分布している様子が可視化され、デバイス特性の不良解析等への応用において有力な評価手法となる

参考文献

*3) 池邊朋ほか:日本機械学会論文集(A編),Vol.65(1999)No.638,p.2157

第3図 単結晶シリコンの残留応力のラマンイメージング像



(a) 圧痕を施した単結晶Si基板の光学顕微鏡写真
(b) (a)と同じ領域について、Siのピーク位置で残留応力を色分けしたラマンイメージング像

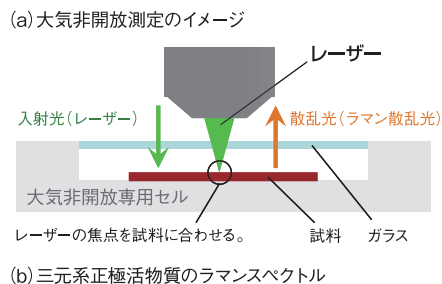
と考えられる。

3-4 共焦点機能を活用した評価

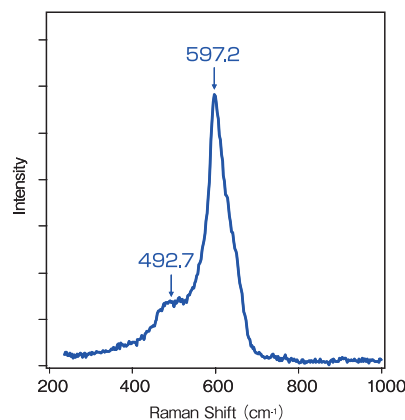
リチウムイオン電池の評価において、電極材料は大気下で自然酸化などによる変質が進むため、各種電極状態を保持したまま測定することが求められている。このような測定においては、専用の大気非開放試料セルを用いることで試料の状態を維持したままラマンスペクトルを取得することができる。この試料セルは、レーザー光と試料からの散乱光に対して透過性の高い窓材を有し、かつ特定の雰囲気を持てる。第4図に大気非開放試料セルを用いて不活性雰囲気下におけるリチウムイオン電池の正極表面状態を測定した例を示す。三元系正極活物質である $(\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2)$ のラマンスペクトルを良好に取得できている。

また、本手法により、各種充放電状態や劣化にともなうわずかな構造変化を評価することも可能である。とくに、この機能は他の分析法にない特徴であり、他の物理解析手法と異なり常圧下での測定であること、水溶液中の材料の測定も可能であることなども利用して、様々な観察用セルの設計により適用範囲が拡大できると考えられる。

第4図 正極の大気非開放ラマンスペクトル測定例



(b) 三元系正極活物質のラマンスペクトル



ラマン分光法は、得られる情報が多種多様であることから、今後あらゆる分野で強力な分析ツールになると考えられる。本稿では、ラマン分光法の特徴的な機能およびその活用事例の一端を紹介

したが、今後も様々な分野への応用展開を図り、お客様の研究開発に当社のラマン分光評価技術が寄与できれば幸いである。