

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 15 日現在

機関番号 : 11301  
研究種目 : 奨励研究  
研究期間 : 2019  
課題番号 : 19H00244  
研究課題名 : 顕微ラマン分光分析に用いる微小領域の温度制御測定法の改良

研究代表者  
根本 真奈 (NEMOTO, Mana)  
東北大学・工学研究科・教育研究支援系技術一般職員

交付決定額 (研究期間全体) (直接経費) : 540,000 円

## 研究成果の概要 :

顕微ラマン分光分析用のサーモグラフィカメラ及び温度制御システムの改良を図り、より詳細に微小領域の温度変化を観測することを目的とした。サーモグラフィカメラは小型で高解像度のものに変更した。温度制御システムは、測定試料全体の温度が均一となるように密閉できる試料室を作製した。ペルチェ素子の放熱方法を水冷に変更し、温度制御範囲を $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $+120^{\circ}\text{C}$ とした。作成した温度制御システムにより、試料温度をコントロールした in-situ 測定が可能となり、測定条件の拡張を達成することができた。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者の所属部署では、顕微レーザーラマン分光装置 (日本分光 NRS-5100) を共通機器として運用している。これまで装置利用者からの温度制御に関する相談や要望に関して十分な対応ができていなかったが、本研究により、装置利用者の温度制御測定に活用できるようになった。さらに、ラマン分光分析における物質構造の温度依存性をより定量的に評価することが可能になったことから、研究支援の幅を広げることに繋がった。

## 研究分野 : 分析化学、分子分光学

キーワード : 顕微ラマン分光分析、温度制御、in-situ 測定

## 1. 研究の目的

顕微レーザーラマン分光装置は、試料にレーザー光を照射した時に発生するラマン散乱光を測定し、物質の構造を解析する装置である。物質構造の温度依存性を観測するための冷却加熱ステージは市販されているが、高価であり、且つ測定可能な試料サイズが限定される。また、測定にはレーザー光による試料の温度上昇も影響するが、レーザー光の照射部分の温度を確認する機能はない。このような背景から、申請者はレーザー光による試料の温度変化を考慮した上で温度調整をしながら測定ができる手法を検討し、サーモグラフィカメラを付帯設備とした温度制御システムを開発した。その結果、市販品よりも測定可能な試料サイズの範囲は広がった。また、レーザー光の照射部分の温度変化を観測でき、試料の温度依存性評価も可能になった。しかし、開発したシステムには以下のような問題が生じた。

- ・レーザー光の照射範囲は  $\mu\text{m}$  単位で制御できるが、現在のサーモグラフィカメラは解像度が低く、微小領域の鮮明な温度変化の観測が難しい。
- ・ペルチェ素子の発熱側の熱が籠りやすく、空冷での放熱方法では試料を  $10^{\circ}\text{C}$  までしか下げることができない。
- ・測定試料が大気開放のため設定可能温度が  $10^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$  と狭く、測定試料全体の温度も不均一と予想される。

そこで、本研究では上記の問題点を改善するためにサーモグラフィカメラおよび温度制御システムの改良を図り、顕微ラマン分光分析において、より詳細に微小領域の温度変化を観測できるようにすることを目的とした。

## 2. 研究成果

### (1) サーモグラフィカメラと温度制御システムの改良

サーモグラフィカメラは小型で高解像度 (320×240 pixel) のものに変更した。温度制御システムは、ペルチェ素子の放熱方法を水冷に変更し、温度制御範囲を-10 °C~+120 °Cとした。次に、測定試料全体の温度が均一となるように密閉できる試料室 (185×110×55 mm) を作製した (図 1)。試料室のカバーの上面には、石英ガラスを取り付けガラス窓越しの測定を可能にした。また、試料室には継手と開閉バルブを取り付け、冷却した際の試料室内の結露を防ぐために、不活性ガス (窒素等) でパージしながら測定ができるようにした。

温度制御システムのペルチェ素子の放熱方法を水冷にしたことで、試料台温度を-10 °Cまで冷却することが可能になった。冷却時のアルミ板表面の温度をサーモグラフィカメラで撮影した画像を図 2 に示す。

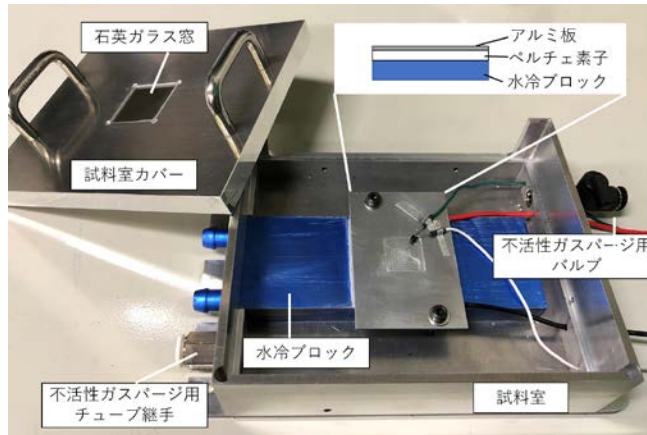


図 1. 改良後の温度制御システム

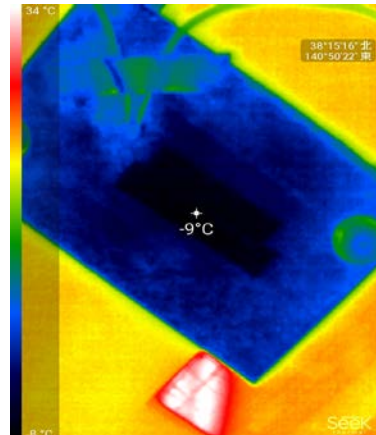


図 2. 冷却時のアルミ板表面のサーモグラフィカメラ画像

### (2) 温度制御システムを用いた顕微ラマン分光測定

本システムを用いて、超純水を測定対象試料として、アルミ板温度を-10 °C~60 °Cまで 10 °Cずつ温度を変化させ測定を行った。-10 °Cの時のピーク波数は 3200  $\text{cm}^{-1}$ 、60 °Cの時は 3214  $\text{cm}^{-1}$  となり、温度の変化とともにピークが高波数側にシフトすることが確認された (図 3)。

また、接着剤の主成分であるシアノアクリレートを室温 (18 °C) と 35 °C に加熱した状態で 1 分おきに 80 分間連続測定し観測を行った。室温では約 50 分後から C=C 結合のピーク (1615  $\text{cm}^{-1}$  付近) が徐々に減少し、35 °C に加熱した場合は約 3 分後には C=C 結合のピークの減少が確認された (図 4)。シアノアクリレートは硬化するにつれて C=C 結合のピークが減少することから、温度制御による硬化速度の時間変化を観測することができた。

本研究で作成した温度制御システムにより、試料温度をコントロールした in-situ 測定が可能となり、測定条件の拡張を達成することができた。今後は、多様な試料 (グラファイト等の炭素材料、炭化ケイ素 (SiC) 等の半導体材料、タンパク質等の生体試料など) について温度制御化で in-situ 測定を行い、測定結果のデータベース構築を進める予定である。

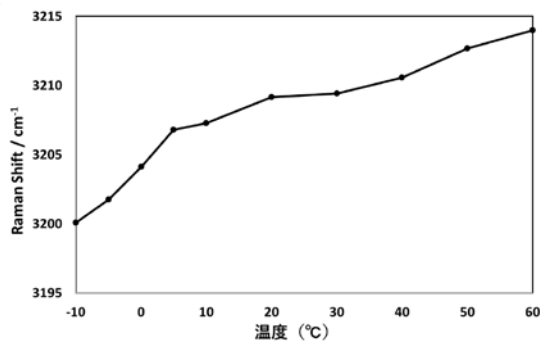


図 3. 超純水を測定した時の温度によるピーク波数の変化

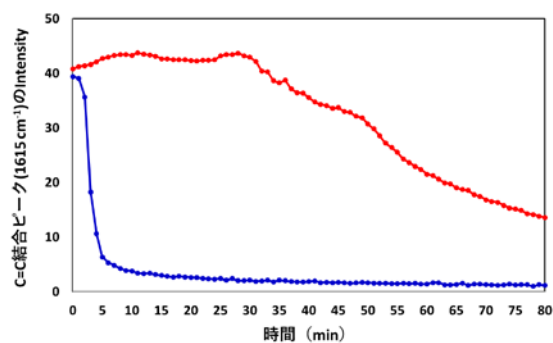


図 4. シアノアクリレートの硬化速度の時間変化

### 3. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 0 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

### 4. 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：杉澤 久道

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。