

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420026

研究課題名(和文)多焦点PID偏光顕微ラマン分光応力測定法による樹脂系複合材料の高速応力マッピング

研究課題名(英文)Fast stress mapping in Resin-based Composites by PID Polarized Micro-Raman spectroscopy

研究代表者

來海 博央(KIMACHI, HIROHISA)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：30324453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、三種類のラマン分光装置を開発した。一つが2次元直接ラマンイメージング装置で、残りが多焦点多点分光顕微ラマン装置そして単焦点多点分光顕微ラマン装置である。これらと従来型顕微ラマン分光装置により、構成材料の相ならびに応力、ひずみの2次元イメージングが以前より高速かつマルチスケールで実現できた。また、縮退を解いたグラフェンのラマンシフト評価を行い、樹脂系複合材料を構成する炭素繊維の応力成分評価の可能性を示した。マトリックスについてはばらつきがあるため、さらなる検討が必要である。

研究成果の概要(英文)：In this study, three types of Raman spectroscopes are developed. The first is the two dimensional direct imaging Raman instrument, the second is the multi-point focus multi-point micro-Raman spectroscope and the last is the single-focus multi-point micro-Raman spectroscope. By using these instruments and conventional micro-Raman spectroscopes, fast two dimensional imaging and multiscale evaluation of phases and stresses/strains in materials become possible. By conventional micro-Raman spectroscope, the changes of two E2g degenerately separated Raman peak shifts in Graphene are measured and the possibility of stress components measurement of carbon fibers in resin-based carbon fiber reinforced plastics (FRP) is indicated. However, further considerations are necessary for matrix stress measurement in FRP.

研究分野：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：顕微ラマン分光法 多点分光 面分光 広範囲測定 CFRP グラフェン ひずみ測定 結晶方位

1. 研究開始当初の背景

近年、次世代トランジスタの半導体材料や航空機・自動車等に使用される複合材料の様に、新たな機能や性能、特性を材料に付与するため、数ミクロンからナノレベルで構造ならびに材料を制御した材料開発やデバイス開発が進められている。これらの特性や性能、寿命は、製造プロセスや実環境で発生する不純物やひずみ・応力に大きく影響されるため、これらの構造スケールと同程度、あるいはそれ以下の空間分解能で相や応力・ひずみを定量的に評価することが重要となっている。場合によっては数 100nm 領域の高空間分解能が必要となり、同分解能で応力・ひずみを定量的かつ高速に評価できる技術が必要不可欠となっている。

一方で、デバイスや材料のサイズを基本領域として、その中から高応力・高ひずみ、不純物の存在領域を抽出することが信頼性につながるが、高空間分解能を保証した場合、あるサイズ以上の領域中の相や応力・ひずみを評価するためには測定点を走査する必要があり、多大な時間と解析労力を必要とする。従って、定量的にかつ広範囲に相や応力・ひずみをマッピングでき、最終的には数 100nm 領域の高空間分解能で局所的に評価できる技術の確立が急務である。現在、局所的な応力・ひずみの測定技術は、細束 X 線や放射光をはじめ、顕微ラマン分光法や EBSD 付き電子顕微鏡など、国内外で数多く検討されているが、評価領域や分解能等の点においてどれも決定的な手法にはなり得ていない。

近年、樹脂系複合材料の使用が航空機から自動車へと展開を見せしており、複合材料中の応力評価が重要となっている。顕微ラマン分光法では炭素繊維の応力評価が多く行われているが、その応力の意味は不明であり、応力成分の同定を試みた例はない。また破壊の対象となるマトリックス樹脂の応力については、顕微ラマン分光法の有用性そのものが明確になっていない。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 2 つのことを目的としている。一つは、評価領域に合わせた分解能を保持しつつ、評価領域サイズを段階的に変えるズーム評価により 2 次元領域(分布)から単点でのラマンスペクトル評価を実現する、マルチスケール評価が可能な (PID) 偏光顕微ラマン分光応力測定装置の開発を行うことである。これにより、一定領域内の相ならびに応力・ひずみ、そしてラマンシフトの測定が可能となる。

二つ目は、樹脂系複合材料の応力評価を目的とし、炭素繊維中の応力成分評価と樹脂のラマンシフト測定の可能性について明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) 2 次元領域のズーム評価が可能な

(PID) 偏光顕微ラマン分光応力測定装置の開発

2 次元領域のズーム評価が可能な (PID) 偏光顕微ラマン分光応力測定装置の開発は、以下の 3 種類の 2 次元イメージングラマン装置を開発することで行う。

① 2 次元直接ラマンイメージング装置の開発

2 次元直接ラマンイメージング装置は、レーザー光を絞らず比較的広域で照射し、照射領域に含まれる特定の波長のみを検出する装置で、材料中に存在する相あるいは成分を 2 次元でイメージングする装置として開発する。分析領域は顕微ラマン装置の中で最も広くし、関心領域を抽出する役目を持たせる。対物レンズは 5 倍と 20 倍を用い、評価対象を樹脂系複合材料で使用される炭素繊維(直径 5 μ m)とする。

② 多焦点多点分光顕微ラマン装置の開発

多焦点多点分光顕微ラマン装置は、従来は一点だった焦点を複数生成し、各点を独立に検出分光する装置で、各焦点の空間分解は保証しつつ、不連続であるが一定領域のラマンスペクトルを取得することができ、相ならびに応力・ひずみ測定が可能となる。連続的な評価のためには、一部ステージの走査が必要となる。開発では、入射光学系と検出光学系の開発が必要で、入射光学系ではマイクロレンズを用いた多焦点形成、検出光学系では多点の散乱光を同時に検出するための分光光学系を開発を行う。

多焦点多点分光顕微ラマン装置の評価には、(111)Si を用いる。(111)Si では入射レーザーの偏光方向に依存しないラマン散乱強度が得られ、各焦点から比較的高いラマン散乱強度が得られる。対物レンズは 100 倍ならびに 20 倍とした。

③ 単焦点多点分光顕微ラマン装置の開発

単焦点多点分光顕微ラマン装置は、従来の一点の照射領域(焦点)を複数領域に分割し、各領域に対応するラマン散乱光を独立に検出分光する装置である。一定領域のラマンスペクトルを取得することができ、相ならびに応力・ひずみ測定が可能となる。多焦点と異なり、分析範囲の空間分解能は対物レンズだけではなく、分光分析する際の領域分割サイズにも依存する。しかしながら分析領域を連続的に形成するため、関心領域を連続的に評価することができ、ステージの走査は不要となる。さらに、焦点サイズを変えることで広範囲の分析も可能である。開発には、入射光学系と検出光学系があり、入射光学系では従来の焦点型と広域照射型の光学系を構築し、検出光学系では照射領域(面)から得られるラマン散乱光を複数の領域分割し同時に検出するための面分光光学系を開発を行う。この光学系は、一般のラマン分光装置にも導入することが可能である。

装置の評価は、高分解能型と広域型の 2 種類を行い、さらに評価を材料中の結晶、相、

応力・ひずみの3種類とした。具体的には、多結晶シリコンにおける結晶粒界の同定、炭素繊維強化プラスチック (FRP) 中における炭素繊維と樹脂の相評価、熱損傷を受けた遮熱コーティング中の相評価、ビッカース圧痕を導入したシリコン (Si) 中の相評価ならびにひずみ (ラマンシフト) 評価を行う。

(2) 樹脂系複合材料の応力評価

樹脂系複合材料の応力評価として、繊維相とマトリックス相の応力評価を検討する。炭素繊維については、炭素繊維の表面の最小構成単位であるグラフェンのひずみ成分評価の可能性を検討する。グラフェンのラマン散乱強度の結晶方位依存性を明らかにし、二重縮退した振動モードを独立に評価できる偏光条件を明らかにするとともに、4点曲げでひずみ負荷を行い、縮退を解いた独立のラマンシフトピークのシフト変化量を明らかにすることで炭素繊維の応力成分測定の可能性を検討する。

一方、マトリックス相の応力評価には、炭素繊維強化プラスチックの樹脂相を利用して行う。実際に4点曲げ治具を用いて負荷を与え、マトリックスのラマンシフト変化量を測定する。

4. 研究成果

(1) 2次元直接ラマンイメージング装置の開発

2次元直接ラマンイメージング装置の光学系を図1に示す。励起波長は488nmのダイオードレーザーを使用し、レーザー光を偏光板とレーザーラインフィルターで整流した。その後、ビームエキスパンダーによりレーザー径を拡大し、ダイクロミックミラーで特定波長以下の光のみを反射させ、対物レンズに入射させた。対物レンズは5倍と20倍を用い照射領域を変えて評価した。ラマン散乱光はダイクロミックミラーを透過し、バンドパスフィルターで特定波長のみを検出用 CCD に透過させ、炭素繊維のラマン散乱光だけを直接 CCD に入射させる光学系を構築した。

20倍の対物レンズで得られた炭素繊維のラマン散乱光イメージング例を図2に示す。(a)はイメージング領域から得られる炭素繊維

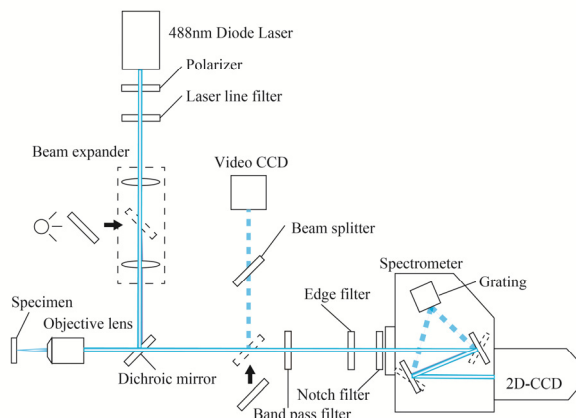


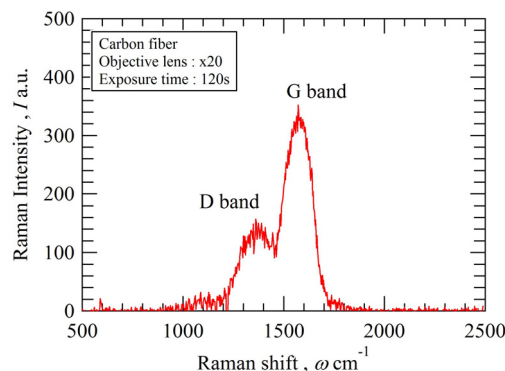
図1 2次元直接ラマンイメージング装置

維のラマンスペクトルである。スペクトル測定と2次元ラマンイメージングには同じバックグラウンド処理を行っている。(a)のスペクトルには、炭素繊維の特徴的なピークのD-BandとG-Bandが検出され、CCDの検出信号が炭素繊維のラマン散乱光のみであることが分かる。(b)は炭素繊維のラマン散乱光を直接 CCD に取り込み、素子毎のラマン散乱強度を2次元プロットした図である。炭素繊維のラマン散乱光のイメージングができ、広範囲の直接イメージングができた。(b)の画像中心で散乱強度が高くなったが、これは照射されたレーザーの強度分布と炭素繊維の柱状形状が影響したものと考えられる。

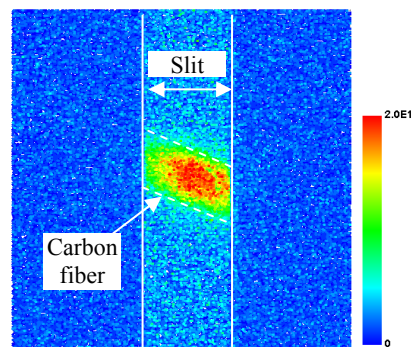
(2) 多焦点多点分光顕微ラマン装置の開発

従来型顕微ラマン分光装置 (東京インストルメンツ製) を基本に構築した。その光学系を図3に示す。励起レーザーは中心波長488nm DPSS レーザーで、レーザー光は偏光板、ビームエキスパンダーを透過し、ビームスプリッターで反射させ、レンズ配列20×20のマイクロレンズアレイに通すことでレーザーを分岐する。そして回転制御が可能なλ/2板を通して対物レンズで照射する配置となっている。

検出では、ラマン散乱光を反射ミラーで引き出した後、偏光板、超狭帯域ノッチフィルターを通過させ、その後マイクロレンズアレイを用いて光を分岐し、次元変換バンドルファイバーの2次元配列側(4×4)に入射させ、1次元配列側(1×16)から出射させ、分光器で分光して2次元 CCD 検出器で16点同時に



(a) 炭素繊維のラマンスペクトル



(b) ラマン散乱強度分布

図2 炭素繊維の2次元直接イメージング

検出する。

図4に多焦点偏光顕微ラマン分光装置を用いて(111)Siのラマンスペクトルを測定した結果を示す。図は100倍の対物レンズを用いて測定したもので、(111)Siの代表的なラマンスペクトルが検出できた。しかし、従来のラマン散乱強度と比較して著しく低くなった。これはマイクロレンズアレイで分岐された入射レーザーの一部が瞳径から外れ損失したものと考えられる。さらに、焦点の形成が離散的であるため、ステージ走査も必要な上、焦点形成数に合わせてレーザー強度も上げる必要があるため、今後検討が必要である。

(3) 単焦点多点分光顕微ラマン装置の開発

単焦点多点分光顕微ラマン装置の光学配置を図5に示す。レーザーには488nmのダイオードレーザーあるいはDPSSレーザーを用いた。ダイオードレーザーの場合は、出射直後に偏光板とレーザーラインフィルターを挿入し、ビームエキスパンダーによりビーム径を4倍に拡大させた。その後、エッジフィルターで反射させ、対物レンズへと入射させる。評価領域を広げる場合には、入射経路の途中に凸レンズを挿入し、材料特性によってはレーザー強度を調整するため、場合によってNDフィルターを挿入した。

一方、ラマン散乱光の検出では、傾斜エッジフィルターの他、同様のエッジフィルターならびに超狭帯域ノッチフィルターを配置した。フィルターの前にミラーを挿入できるようにし、観察CCDへの切り替えを可能とした。偏光測定を行う場合はフィルター後に

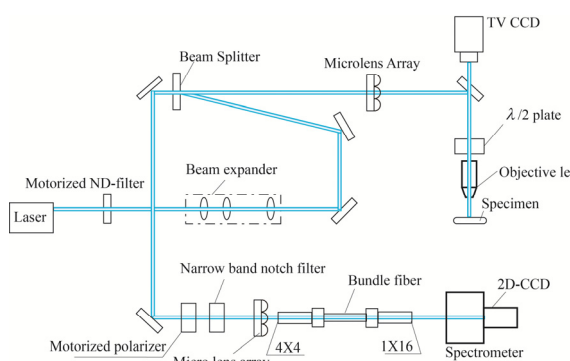


図3 多焦点多点分光顕微ラマン装置の光学系

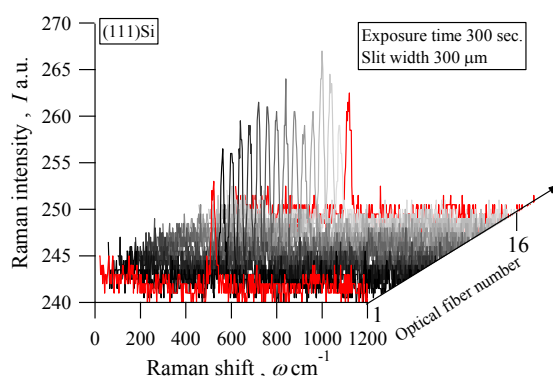


図4 多焦点多点分光により得られた(111)Siのラマンスペクトル

偏光板、必要に応じてピンホールを配置した。その後面分光光学系へ入射させる。面分光光学系は、マイクロレンズアレイを用いてラマン散乱光を領域分割し、バンドルファイバーへと入射させ、4×4の2次元配列を1×16の縦一列に次元変換して2次元CCDに取り込み、16点同時にラマンスペクトルを測定できるようにした。

図6に単焦点多点分光顕微ラマン装置で得られたFRPのラマンスペクトル、面分光した際の領域毎のラマンスペクトルデータを示す。図には分割領域に対応するバンドルファイバーの番号を付記している。検出位置によってFRP、炭素繊維、あるいはエポキシ樹脂の特徴的なピークの両方が観察された。ファイバー番号1~3付近では、エポキシ樹脂のピークが強く現れ、これらの領域はエポキシ樹脂であると推察される。一方、ファイバー番号14~16付近においては炭素繊維の特徴的なスペクトルが得られ、ファイバー番号1~3で得られたエポキシ樹脂のピークは見られなかった。両者の境目では、炭素繊維とエポキシ樹脂の両方のピークが得られた。以上の散乱強度をもとに相の推定をした結果が図7である。図の左側にエポキシ樹脂、右側には炭素繊維が存在している。この判定結果は、左の顕微鏡写真のエポキシ樹脂と炭素繊維の位置と良く対応していることが分かる。よって、構築した面分光装置により、測定領域内の異種材料の相の推定も可能であることがわかる。

図8は単焦点多点分光顕微ラマン装置で測定したピッカース圧痕周辺の(001)Siのラマンスペクトルから、ラマンシフト変化量の分布を可視化したものである。(a)が導入した圧痕のSEM写真と測定位置、(b)はラマンシフト変化量の分布図である。圧痕形状に対応するラマンスペクトル変化量が測定できており、ひずみ測定への適用も可能である。また測定されたラマンスペクトルからはSiに圧痕を導入した際に形成される別の相も検出された。

その他、多結晶シリコンの粒界判定や遮熱コーティングの相の同定も単焦点多点分光顕微ラマン装置で行い、適用できることが確認でき、倍率によっては従来型と同程度の空間分解能を有することも分かった。以上により、単焦点多

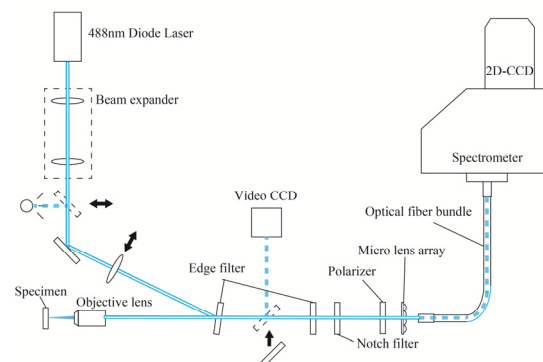


図5 単焦点多点分光顕微ラマン装置の光学系

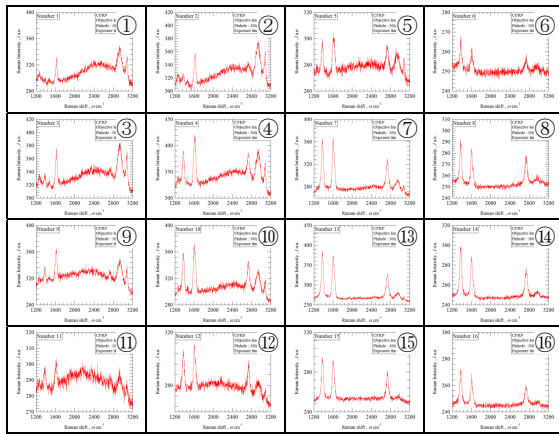


図6 焦点領域内の多点分光により得られた各領域の炭素繊維のラマンスペクトル

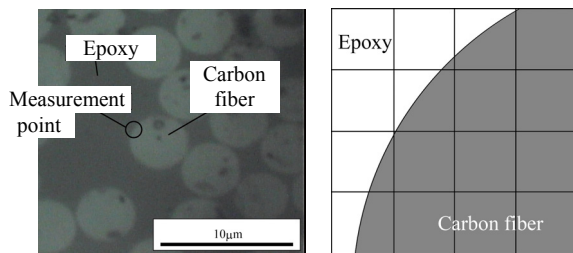


図7 単焦点多点分光顕微ラマン装置により予測された相分布

点分光顕微ラマン装置では、対物レンズや照射方法を変えるだけで評価領域を変えられ、連続的に領域の相や応力などの2次元イメージングができることから、関心領域の抽出において大変有用であることが分かった。

(4) グラフェンのひずみ成分測定の可能性に関する検討

① グラフェンの偏光測定

顕微ラマン分光法でグラフェンのひずみ成分を測定するためには、二重縮退した E_{2g} 振動モードのラマンピークを分離して評価する必要がある。そこでグラフェンの A_{1g} と E_{2g} の振動モードの偏光測定と理論散乱強度の導出を行った。2D band に対応する A_{1g} 振動モードのラマン散乱強度は 180° の周期性が確認され、G band に対応する E_{2g} 振動モードのラマン散乱強度は角度依存性が無くほぼ一定となった。これらの結果は、理論散乱強度と精度良く一致した。これによりグラフェンの結晶方位が分かれば、偏光測定の理論散乱強度より、 A_{1g} の偏光方向から E_{2g} の偏光条件を決定でき、二重縮退した E_{2g} 振動モードのラマンスペクトルを選択的かつ独立に測定できることが分かった。

② グラフェンの結晶方位測定

二重縮退したラマンピークを分離して評価するためにはグラフェンの結晶方位を明らかにする必要がある。そこで本研究では、非破壊で測定可能な方法として、液晶のネマティック状態がグラフェンの結晶方位に従って配向する^①という性質を利用して、液晶のラマン散乱強度の偏光測定を行い、グラ

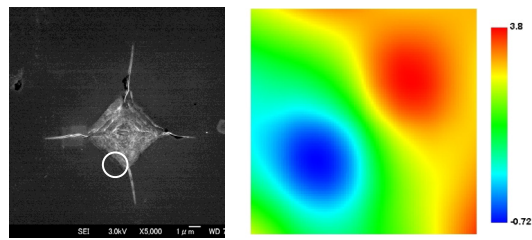


図8 ビッカース圧痕周辺のSiのラマンシフト分布

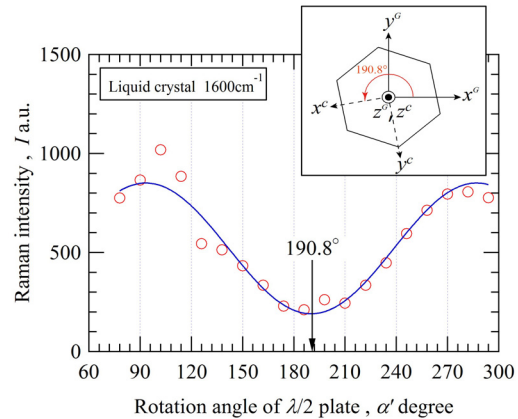


図9 グラフェンの結晶方位測定

フェンの結晶方位を決定した。

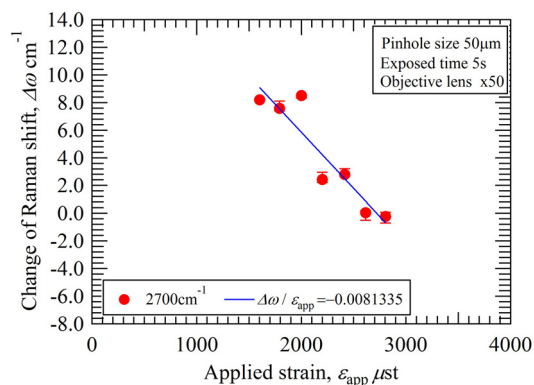
まず、液晶を塗布した単層グラフェンについて偏光顕微鏡観察を用いドメイン観察を行った。CVD グラフェンはマルチドメイン、SiC 熱分解グラフェンは単一ドメインであった。そこで SiC 熱分解グラフェンに対して液晶を塗布し、SiC グラフェン上にある液晶の偏光測定の結果を図9に示す。測定結果から 180° 周期のラマン散乱強度が得られ、グラフェンの結晶方位が $\theta_c=190.8^\circ$ であることが分かった。このグラフェンの結晶方位と理論散乱強度変化を併用することで、 E_{2g} の二重縮退を解いたラマンシフト測定が可能となった。

③ グラフェンのひずみ測定

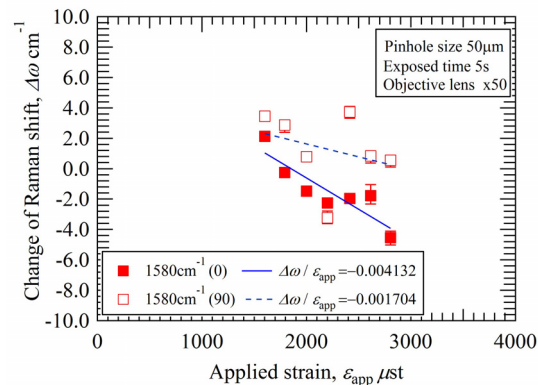
ひずみに対するグラフェンのラマンシフト変化を理論的に導出し、3つのラマンシフトが独立に測定できれば、ひずみ分離ができることを明らかにした。そこで、図10には4点曲げ負荷によりグラフェンにひずみを負荷し、 A_{1g} と2種類の $E_{2g}(0, 90)$ のラマンシフト変化量のひずみに対する変化を示す。 A_{1g} 振動モードのラマンシフト変化量はひずみに対して線形的な変化を示した。一方、 E_{2g} では二重縮退したピークを独立に検出し、異なるラマンシフト変化量が得られた。これらにより、3つの独立のラマンシフト変化量が得られ、ひずみ成分を同定できることが分かった。以上より、FRP中の炭素繊維のひずみ・応力の成分同定の可能性が示された。

(5) 炭素繊維強化プラスチック中のマトリックス相の応力測定の可能性

FRPの4点曲げ試験を行い、マトリックス過多の領域でエポキシ樹脂のラマンシフト変化量の測定を行った。対象としたピークは 1600cm^{-1} と 3060cm^{-1} のラマンシフトを対象と



(a) A_{1g} 振動モード



(b) E_{2g} 振動モード

図 10 グラフェンのラマンシフトと負荷ひずみの関係

した。測定した結果、場所によりひずみに対するラマンシフト変化が異なるため、今後さらなる検討が必要である。

<引用文献>

① D.W. Kim, Y. H. Kim, H. S. Jeong and H.-T. Jung, Direct visualization of large-area graphene domains and boundaries by optical birefringency, nature nanotech., 7,(2012), pp. 29- 34.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①谷口大二郎, 角田恭兵, 來海博央, 炭素繊維の 2 次元直接ラマンイメージング, 名城大学総合研究所 紀要, 査読無し, 第 22 号 (2017), 掲載予定.

②山田竜大, 谷口大二郎, 角田恭兵, 來海博央, 単焦点多点分光顕微ラマン装置の開発, 名城大学総合研究所 紀要, 査読無し, 第 22 号 (2017), 掲載予定.

[学会発表] (計 9 件)

① 舘 亮太, 來海博央, 偏光顕微ラマン分光法を用いたグラフェンのひずみ成分測定, 日本材料学会 第 51 回 X 線材料強度に関するシンポジウム, 2017-7, 発表予定, 兵庫県私学会館 (兵庫県・神戸市).

② 山田竜大, 谷口大二郎, 角田恭兵, 來海博央, 単焦点多点分光顕微ラマン装置の開発, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, (2016.10), 神戸大学 (兵庫県・神戸市)

③ 舘 亮太, 來海博央, 顕微ラマン分光法を用いたグラフェンのひずみ成分測定, 日本機械学会 M&M2016 材料力学カンファレンス, (2016.10), 神戸大学 (兵庫県・神戸市)

④ 谷口 大二郎, 角田 恭兵, 山田 竜大, 來海博央, 領域分光顕微ラマン装置によるスペクトル評価, 第 50 回 X 線材料強度に関するシンポジウム, (2016.7), 国立オリンピック記念青少年総合センター (東京都・渋谷区)

⑤ 谷口大二郎, 角田恭兵, 來海博央, ラマン散乱光の 2 次元直接イメージング, 日本機械学会 東海支部 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2016 (TEC 16) 第 65 期総会・講演会, (2016.3), 愛知工業大学 (愛知県・豊田市).

⑥ 山田竜大, 角田恭兵, 谷口大二郎, 來海博央, 多焦点顕微ラマン分光装置開発における多焦点形成とその検出, 日本機械学会 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2016 (TEC16), (2016.3), 愛知工業大学 (愛知県・豊田市).

⑦ 舘 亮太, 角田恭兵, 森 靖晴, 谷口大二郎, 川内悠生, 來海博央, 顕微ラマン分光法によるグラフェンのひずみ測定, 日本機械学会 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2016 (TEC16), (2016.3), 愛知工業大学 (愛知県・豊田市).

⑧ 野々垣貴裕, 今泉潤哉, 角田恭兵, 來海博央, 光ファイバースコープによる顕微ラマン分光装置の開発, 日本機械学会東海学生会第 46 回学生員卒業研究発表講演会, (2015.3), (愛知県・春日井市).

⑨ 谷口大二郎, 今泉潤哉, 角田恭兵, 來海博央, 高速二次元イメージングラマン装置の開発, 日本機械学会東海学生会第 46 回学生員卒業研究発表講演会, (2015.3), 中部大学 (愛知県・春日井市).

6. 研究組織

(1)研究代表者

來海博央 (KIMACHI Hirohisa)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 30324453

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし