

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06066

研究課題名(和文) 表面プラズモン共鳴を利用した高速広域ラマン分光応力イメージング装置の開発

研究課題名(英文) Development of fast far-field Raman microspectroscopy for stress imaging using surface plasmon resonance

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2次元直接イメージングと多点同時分光法を同時に実現可能な顕微ラマン分光装置を構築した。そして、5 μ mポリスチレンビーズと多結晶シリコンの2次元イメージング、多結晶シリコンとアルミナの多点分光イメージングを行った。第二に、ポリカーボネート(PC)の偏光ラマン測定を行い、ラマン散乱強度により破断前後の分子配向を評価した。また、ひずみに対しラマンシフトが変化し、配向性評価と応力測定への有効性を示した。最後に、金ナノ粒子による表面プラズモンによるシリコンやPCのラマンスペクトル評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、2次元直接イメージングと多点同時分光法を同時に実現可能な顕微ラマン分光装置を構築したことで、次世代パワーデバイスに代表される半導体の電子材料や、航空機・自動車の軽量化におけるキーマテリアルである複合材料や樹脂などのメゾ構造やそこに働く応力やひずみを、2次元領域で評価できる可能性を示した。このことから、材料の特性や寿命、構造物の信頼性やデバイス性能の改善につながる評価が今後期待できる成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, a Fast Far-field micro-Raman spectroscopy equipped with direct Raman imaging and multipoint simultaneous spectroscopic systems was developed. We obtained two-dimensional direct Raman images of polystyrene beads with 5 micrometer in diameter and polycrystalline silicon. Multi-point spectroscopic imaging and grain boundary estimations of poly silicon and alumina were performed. Next, the molecular chain orientation before/after fracture and strain of an amorphous polycarbonate (PC) were analyzed using polarized Raman spectroscopy. The Raman shift from PC linearly decreased with the applied strain. Therefore, Raman spectroscopy is an effective method to analyze structural information and strain/stress of polycarbonates. Last, Raman spectra of Si and PC were measured using surface plasmon resonance in gold nanoparticles.

研究分野：材料力学

キーワード：ラマン分光法 直接イメージング 領域分光 ポリカーボネート ひずみ測定 表面プラズモン Si

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、次世代パワーデバイスに代表される半導体の開発や、航空機・自動車で使用される複合材料など、材料のメゾ構造やミクロン構造を制御した材料開発が行われている。これらの材料やデバイスにおいて製造プロセスや実働環境下において発生するひずみや応力は、材料の特性や寿命、デバイス性能に大きく影響を及ぼすことから、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応力やひずみを定量的に評価することが極めて重要となっている。しかしながら、デバイスサイズの一定領域の中から高応力(ひずみ)領域を検出することは信頼性に直結するが、ある一定サイズ以上の領域を精緻に評価することは多大な時間と解析労力が必要となる。従って、高空間分解能でありながら、定量的にかつ広範囲に、そして高速に応力・ひずみをマッピングできる技術の確立が急務である。

局所的な応力・ひずみの測定技術とそのマッピング技術においては、国内外で数多く行われているが、その代表的な手法として顕微ラマン分光法が挙げられる。顕微ラマン分光法は適用できる材料は限られるものの、非破壊・非接触で測定することができ、さらに対物レンズにより数100nmの空間分解能を有することが可能である。ラマン分光法を使ったマッピング技術としては、従来法のスポット測定に二方向に走査する方法、新しい手法としてはレーザーをライン照明として、一方向のみを走査する方法などがある。基本的な手法にはレーザーの走査が必要であり、測定手法の開発が望まれている。

(2) 一方、複合材料や樹脂の重要性が高まっている。特に自動車においては複合材料の適用事例が増えており、これらの材料ならびに構造部材の信頼性の確保が必要不可欠となっている。複合材料における破壊や損傷の多くは高強度である繊維より強度が弱い樹脂やその界面で生じており、樹脂相の応力やひずみの評価が重要となっている。炭素繊維に比べて結晶性が低い高分子材料である樹脂の応力・ひずみの評価は非常に難しく、炭素繊維の応力やひずみ評価に比べあまり行われていない。これらの評価に顕微ラマン分光法が適用できるかも十分に行われていない。さらにこれらの材料においては、応力やひずみを評価するために必要となるラマン散乱光が十分に得られないことから、それらの材料にあまり影響を与えずにラマン散乱光を増強し評価する必要が出てきている。

2. 研究の目的

本申請では主に3つのことを目的としている。一つ目は、従来から構築してきた偏光解析可能な顕微ラマン分光装置に面分光技術を融合することで、レーザー照射領域内の数10 μ m四方の空間内のマッピング測定を1度の測定で実現できる高速広域ラマン分光応力イメージング装置を構築することである。二つ目は複合材料や樹脂の応力あるいはひずみ測定の可能性について検討すること。三つ目は、これら樹脂に代表されるようなラマン散乱強度が低い上、レーザーにより熱損傷を受けやすい素材に対して、レーザー強度を上げない信号強度の増強を目指し、金ナノ粒子を用いた表面プラズモン共鳴による信号強度の検出を検討することである。

3. 研究の方法

(1) 高速広域ラマン分光応力イメージング装置の開発

高速広域ラマン分光応力イメージング装置として、発生したラマン散乱光を直接2次元CCDカメラに結像させる2次元直接イメージングと、レーザーを照射した領域からのラマン散乱光をより微小な領域ごとに独立に分光して検出する多点同時分光法とを同時に実現可能な顕微ラマン分光装置を構築した。装置は除振台の2次元平面上に光学素子を配置し構築し、その概略図を図1に示す。照射光学系は共通となっており、励起レーザーに全固体レーザー(488nm)を用い、レーザー出射後に偏光板を挿入してレーザーの偏光方向を揃えた。その後、2枚のレンズを組み合わせ合わせたビームエキスパンダーによりレーザー径を拡大した後、ノッチフィルターで特定波長帯のみ光を反射させることで、対物レンズの瞳径にレーザーを入射させた。使用した対物レンズは40倍と20倍(共にOlympus製)を用いた。試験片より発生したラマン散乱光に含まれるレイリー散乱光を、ノッチフィルターなどを用いて、極力除去した。検出系においては、2次元直接イメージングと多点同時分光を行うため、ビームスプリッターによって光路を2つに分けた。ノイズのさらなる軽減のために、各経路にロングパスエッジフィルターを挿入した。2次元直接イメージングでは、凸レンズを挿入してラマン散乱光を2次元CCDカメラ(ANDOR製)に直接結像した。一方多点同時分光法においては、マイクロレンズアレイにより照射領域を複数個に分割し、バンドルファイバーを通して多点同時分光を行った。ラマンスペクトルの検出にはイメージング分光器(SOL instruments)と冷却CCDカメラ(ANDOR)を用いた。多点同時分光では、1度に約26 μ mの領域を一領域約6.5 μ mの小領域

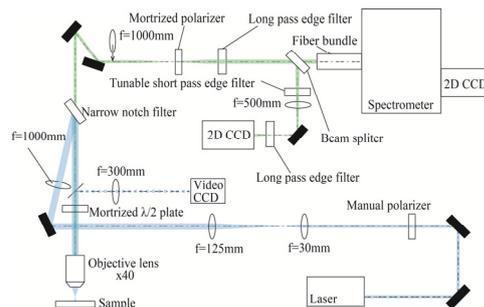


図1 高速広域ラマン分光応力イメージング装置の光学系

域ごとに測定した。

測定試料は、ポリスチレンビーズ、多結晶シリコンと多結晶アルミナとした。各材料の2次元イメージングと多点同時分光法による得られるラマンスペクトルの偏光測定から結晶粒界（結晶方位）の推定を行った。

(2) ラマン分光法を用いた樹脂材料の応力・ひずみ測定技術の検討

樹脂系材料として熱可塑性エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート（以下、PC）の押出材を測定対象とし、顕微ラマン分光法によるスペクトル評価、配向性ならびにひずみ解析の可能性を検討した。PCの分子配向性は偏光強度測定で検討した。測定では、入射光と散乱光の偏光方向を一致させた状態で $\lambda/2$ 板の回転角度 $\alpha' (= \beta')$ を 0° から 180° までで変化させた。測定したラマンシフトは $632\sim 3071\text{cm}^{-1}$ の11個とし、測定時間は10sとした。さらに引張試験機で破断試験を行い、破断前と破断後の分子配向の差を検討した。

一方ひずみ測定の可能性については、図2の4点曲げ試験機(内スパン6mm, 外スパン26mm)によりPC材に負荷を与え、負荷ひずみとラマンシフト変化量の関係を検討した。ひずみは内スパン側の中心に貼付けたひずみゲージによって測定しながら $0\mu\text{st}$ から $20000\mu\text{st}$ まで負荷した。ラマンシフト測定は外スパン側の試料中心とし、レーザー照射時間は30sとした。

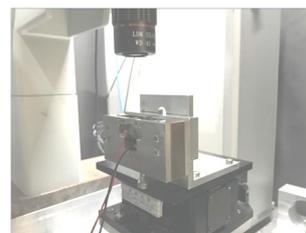


図2 4点曲げ試験

(3) 表面プラズモン共鳴を利用したラマンスペクトル評価

表面プラズモン共鳴は、 $\phi 40\text{ nm}$ の金ナノ粒子を用い、材料表面上に滴下し、ラマン散乱強度を比較することで行った。予備実験では移流集積法などを検討したが、簡便性を優先し滴下法とした。金ナノ粒子の光学濃度と波長の関係からは 532 nm 付近の励起波長を用いることが望ましいが、本研究では応力測定実績が高い 488 nm の励起波長を用いた。試料には、111面の単結晶シリコンと基板上に転写されたグラフェン、ポリカーボネートの三種類とした。

4. 研究成果

(1) 高速広域ラマン分光応力イメージング装置による2次元イメージング評価

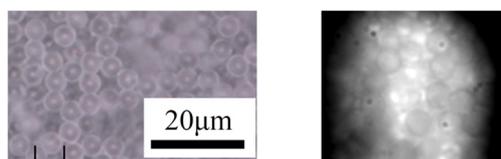
2次元イメージングの評価を $\phi 5\mu\text{m}$ のポリスチレンビーズで行った。対物レンズは20倍、照射時間は60秒とし、その結果を図3(a)に示す。この時の照射領域は $\phi 37.5\mu\text{m}$ で、広範囲にポリスチレンビーズをイメージングできた。次に多結晶Siの2次元イメージングの結果を図3(b)に示す。多結晶Siの結晶粒界の光学顕微鏡像も示す。図から各結晶粒のラマン散乱強度差によって結晶粒界を可視化することができ、レーザーやステージの走査をすることなく多結晶Siの結晶粒界を把握することができた。

そこで多点同時分光法で測定したラマンスペクトルの偏光周期性から推定した結晶粒界の空間分布を図4に示す。照射領域をマイクロレンズアレイで分割した領域毎にラマンスペクトルが得られ、偏光測定をすると領域ごとに異なるラマン散乱強度の周期性が得られた。そこで、3つの結晶粒のラマン散乱強度の周期性の混合割合から、各検出領域に対するラマン散乱強度に対する各結晶粒の支配割合を推定し、図4(b)に示す。これらの支配割合から三重点上の粒界推定図を線形近似して図4(c)に作成した。光学顕微鏡で確認した空間分布とよく似た空間分布で推定できていることが分かる。

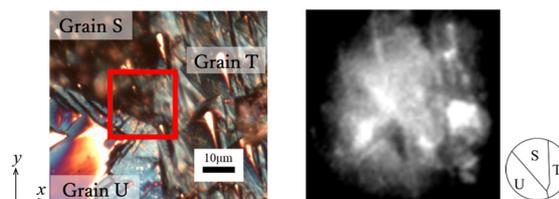
この多点同時分光により、2次元イメージングの同領域の分光測定が可能となり、広範囲の測定領域から関心領域の抽出がより簡単に可能になったと考えられる。ただし、像のひずみも確認されているため光学的な改善も必要である。

(2) ラマン分光法を用いた樹脂材料の応力・ひずみ測定の結果

ひずみ負荷前のPCに対しラマン散乱強度の偏光測定をした結果を図5に示す。ベンゼンのC=C骨格振動である 1596cm^{-1} を除いて、同位相の 90° 周期が得られた。特徴は最大と最小のラマン

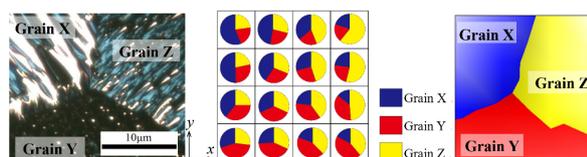


(a) ポリスチレンビーズ



(b) 多結晶シリコン

図3 2次元ラマン直接イメージング



(a)多結晶シリコン (b)結晶粒の含有率 (c)結晶粒分布
図4 2次元多点同時分光イメージング

(2) ラマン分光法を用いた樹脂材料の応力・ひずみ測定の結果

ひずみ負荷前のPCに対しラマン散乱強度の偏光測定をした結果を図5に示す。ベンゼンのC=C骨格振動である 1596cm^{-1} を除いて、同位相の 90° 周期が得られた。特徴は最大と最小のラマン

散乱強度比 I_{\min}/I_{\max} が 0.8 と偏光異方性が低く、分子配向度が低いことが分かる。一方 1596cm^{-1} のベンゼンの C=C 骨格振動では I_{\min}/I_{\max} の変化幅が 0.1 程度とほとんど一定となり、ベンゼン環はランダムに向いていることが分かった。次に PC の破断試験を行い、破断面近傍の側面に対し偏光測定を行った。図 5 と同様の周期性が得られたが、大きな違いは I_{\min}/I_{\max} の変化幅が破断前の 0.2 から破断後は 0.6 と大きく変化し、荷重の負荷により分子配向が揃ったことが推測できた。また、一方負荷前と大きく異なり、 1596cm^{-1} のベンゼンの C=C 骨格振動に 180° 周期性が強く現れ、分子が配向したことが分かる。そこで分子配向と荷重方向の関係、ならびに偏光角度 α' に対するラマン散乱強度比 I_{1174}/I_{1596} の変化を図 6 に示す。破線が負荷前、実線が破断後である。負荷前は円が僅かに歪んでいる程度で、僅かな配向となっている。一方破断後は、二方向に極値を持つクローバー型となり、配向性が大きく変化したことが分かる。特に荷重軸に近い方向へ高い配向を示した。PC においても負荷に伴う分子配向性の評価がラマン分光法で可能であり、初期状態からの損傷の程度を把握するパラメーターとなることが示された。

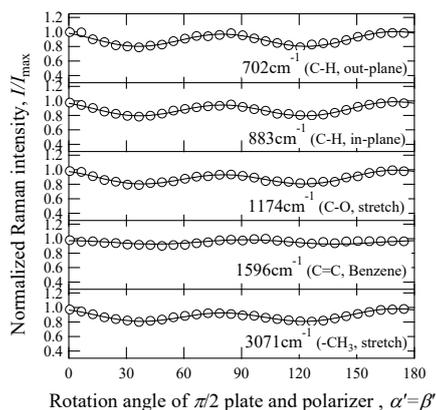


図 5 無負荷時の偏光測定の結果

PC のひずみ測定の可能性を検討するため、4 点曲げで負荷を与えながらラマンシフトを測定した。ひずみ負荷とともにラマンシフトは低波数側へ変化し、線形性に近い傾向を示した。(図 7) この時のひずみ ε とラマンシフト変化量 $\Delta\omega$ との関係は次式となった。

$$\Delta\omega = -5.06 \times 10^{-6} \times \varepsilon \quad (1)$$

以上より、顕微ラマン分光法で PC のひずみ測定の可能性を示せた。一方で、負荷に伴う分子配向の変化により、ベンゼンの C=C 骨格振動のラマン散乱強度が $15000\mu\text{st}$ までのひずみ負荷に対して線形的に減少した。(図 8) この関係からもひずみ変化を推定できると考えられる。

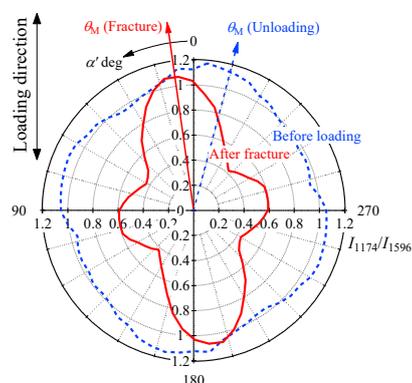


図 6 ポリカーボネートの破断前後の配向性の変化

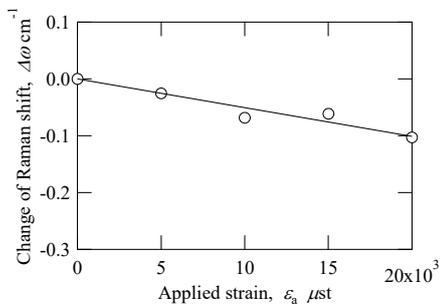


図 7 ポリカーボネートのラマンシフトとひずみの関係 (883cm^{-1})

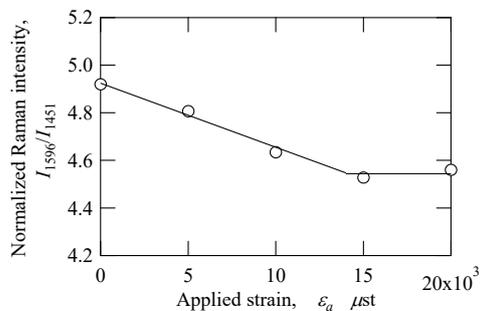


図 8 ひずみ負荷に対するポリカーボネートの骨格振動の強度変化 (1596cm^{-1})

(3) 表面プラズモン共鳴を利用したラマンスペクトル評価

金ナノ粒子を滴下する前後の Si のラマンスペクトルを図 9 に示す。滴下前後を破線と実線で示す。滴下後の Si のピークは滴下前の約 1.5 倍程度にしか増強されなかった。その原因として、今回は簡便性から滴下法を用いたため、粒子を単層に近い形で堆積できなかったためと考えられる。また Si より表面粗さの大きい PC 材では十分なスペクトル強度が得られなかった。これは表面上の凹凸に金ナノ粒子が堆積したためと考えられ、粒子の堆積法を十分に検討する必要がある。

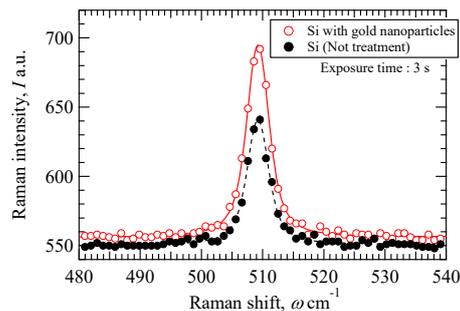


図 9 金ナノ粒子による表面増強

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 矢敷啓太, 来海博央	4. 巻 第25号
2. 論文標題 多結晶シリコンの2次元直接ラマンイメージング	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 名城大学総合研究所 紀要	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 青木啓一郎, 矢敷啓太, 来海博央
2. 発表標題 多点同時分光を用いた高速解像顕微ラマンイメージング装置の開発
3. 学会等名 日本機械学会東海学生会 第50回学生員卒業研究発表講演会 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2019 (TEC19)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天野竜太, 矢敷啓太, 来海博央
2. 発表標題 顕微ラマン分光法によるポリカーボネートのひずみ/応力測定
3. 学会等名 日本機械学会東海学生会 第50回学生員卒業研究発表講演会 TOKAI ENGINEERING COMPLEX 2019 (TEC19)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天野竜太, 矢敷啓太, 来海博央
2. 発表標題 顕微ラマン分光法によるポリカーボネートのひずみと構造解析の可能性
3. 学会等名 日本材料学会 第53回X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢敷啓太, 來海博央
2. 発表標題 第一原理計算を用いたラマン応力定数予測による応力評価
3. 学会等名 日本材料学会 第52回 X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤 海, 矢敷啓太, 來海博央
2. 発表標題 メソ構造を有する材料の2次元直接ラマンイメージング
3. 学会等名 日本材料学会材料シンポジウム「若手学生研究発表会」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木啓一郎, 來海博央, 矢敷啓太, 山田竜大
2. 発表標題 高速化顕微ラマン面分光イメージングシステム
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢敷啓太, 來海博央
2. 発表標題 多点同時顕微ラマン分光法を用いた多結晶SiとAl ₂ O ₃ の結晶粒界イメージング測定
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----