

顕微ラマン分光を用いた高分子材料の成分分布解析



松本 拓也

1 はじめに

近年の材料化学の発展により、材料自体の高機能化や高性能化が飛躍的に進んでいる。それに応じて、材料を構成する素材も単体のみならず、さまざまな添加剤を加えた材料が工業的にも頻繁に利用されている。添加剤の大きさや分散状態や、配列・表面性状といった多岐にわたる構造・物性の制御パラメータが材料物性を決定する要因として新たに加わってくる。そのため、材料の物性に起因する構造を、マクロ・マイクロ・ナノそして分子のスケールでの空間的レベルで評価することが、重要となる。特に、これまでの構造情報として各種分光分析を駆使して分子の状態の評価がなされてきたわけだが、その多くは、材料内の組成分布などを平均化した評価法であり、材料内の成分の分布に関しては不十分な所が多かった。一方で、材料内の構造を評価する主要な手法としては、顕微鏡による観察が挙げられる。その顕微鏡においても、光学顕微鏡から電子顕微鏡やX線顕微鏡など多くの種類があり、その観察分解能や操作性、観察試料の形態など各々の特徴がある。共通する点としては、材料の表面や内部の形状構造を評価することであり、化学構造などの情報を得るためには、他の評価方法を組み合わせる必要がある。ここでは、共焦点顕微鏡とラマン分光を複合させた顕微ラマン分光に関して、高分子材料の評価手法の一つとして紹介する。

2 顕微ラマン分光装置の原理

顕微ラマン分光の装置原理に関して紹介する。顕微ラマン分光装置は、共焦点顕微鏡とラマン分光装置を組み合わせた形となる。

2.1 ラマン分光

まず、ラマン分光に関して記す。ラマン散乱の現象自体は、C. V. Ramanにより、かなり古くから発見されており、C. V. Ramanはその業績より1930年にノーベル賞を受賞するに至っている。ラマン散乱の発表後、わずか3年で受賞となっていることから、その当時の注目度の高さが伺える。それ以降は、光化学の解析装置として様々な物質の分子挙動の解析評価に利用されてきた。そして、レーザーや検出器の飛躍的な進歩により、ラマン分光装置自体の感度や分解能が著しく上昇し、近年になり再度注目を集めるようになってきている¹⁾。

物質に光を照射した際には、反射・屈折・吸収といった現象のほかに、散乱が起きる。図1のように、その

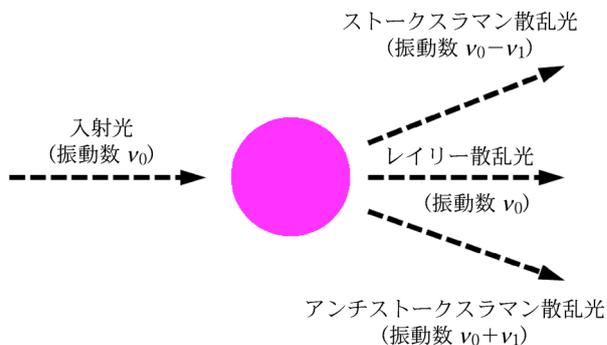


図1 レイリー散乱とラマン散乱

散乱光において、入射光と同じ振動数をもつ散乱光をレイリー散乱と呼び、それとは別に強度ははるかに弱くなるものの、振動数の異なる散乱光も発生する。それが、ラマン散乱である。そのレイリー散乱光の振動数とラマン散乱の振動数の差をラマンシフトといい、正負対称に現れ、低い振動数をストークスシフト、高い振動数をアンチストークスシフトと呼び、通例、対称のスペクトルとなることとアンチストークスシフトの散乱光強度が低いいため、ストークスシフトのみで議論される。また、レイリー散乱との振動数の差で評価するため、入射光の振動数が変化してもラマンシフトが変化しないのも特徴の一つである。加えて、ラマン散乱の選択律は、ともに分子振動に起因する赤外分光と逆となり、互いに相補的な関係にある²⁾。

2.2 共焦点レーザー顕微鏡

顕微ラマン分光は、共焦点レーザー顕微鏡とラマン分光を組み合わせにより成り立っている。共焦点レーザー顕微鏡では、レーザー光をビームスプリッターを通して試料に照射し、その際に対物レンズにより集光する。そして、そこで試料で散乱もしくは蛍光した光を再度レンズにより集光し、検出器で検出し、測定する。この際に、試料をxyz軸の3方向に動かしながら観察し、散乱光強度を場所ごとに評価することで二次元・三次元像を得ることが可能となる。また、試料で焦点位置がずれた際に問題となるオーバーフォーカスやアンダーフォーカスからの散乱光による像のS/N比の低下を防ぐために、図2のようにピンホールを入れる。それにより、対物レンズと検出器側の結像レンズの焦点位置が完全に対応するためにS/N比を向上させることが可能となる³⁾。

顕微ラマン分光の空間的な分解能は、共焦点レーザー顕微鏡の光学的な分解能かxyz軸ステージの操作上の物理的な分解能のどちらか大きい方に等しくなることとなる。顕微ラマン分光装置においては、共焦点レーザー顕微鏡の光学的な分解能が分解能となる。そのxy平面方向の分解能は、下記のRayleighの分解能の定義式に従う。

$$\Delta x = 0.61 \times \lambda / NA$$

Δx (nm) はxy平面上での空間分解能、 λ (nm) は励起レーザーの波長、NAは対物レンズの開口数を表す³⁾。例えば、大気中での開口数が0.90の対物レンズを使用し、波長532 nmのレーザーで励起した際は、その回折限界による分解能は、約360 nmとなる。必ずしもこの分解能での測定ができるとは限らないが、近年の装置の発展により、理論的な分解能に近い状態での評価が可能となってきている。

2.3 近接場の利用

さらに最近では、ナノテクノロジーの発展により、さ

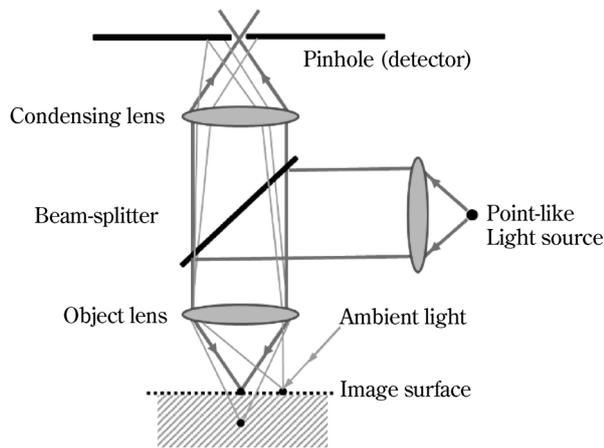


図2 共焦点レーザー顕微鏡の概略図

らに高い分解能での評価・観察が求められることがある。その際は近接場を利用したラマン分光測定装置が利用されることもある。顕微ラマン分光に原子間力顕微鏡の機構を複合し、カンチレバーの探針先端に90 nm程度の微小開口部を持つものを使用する。その開口部を通して入射したレーザー光が、カンチレバーの先端で集光され、その部分で近接場が発生する。この際の分解能は、先端の開口部の大きさによって変化する³⁾。このように、光学的な回折限界を超えた分解能での測定も可能となってきている。

3 顕微ラマン分光の利用

分析において、重要となるのが、どの試料をどのような状態でどういった条件で評価可能かが重要となる。ここでは、顕微ラマン分光測定における試料の制約やその事例の一部を、高分子材料を中心に紹介する。

3.1 測定試料・測定条件

ラマン分光測定での試料状態に関しては、固体や液体・気体のどの状態でも問題はないが、顕微分光であるために固体や液体が主な形態となる。共焦点レーザー顕微鏡で観察可能な試料であれば、測定自体には問題がない。形状としては対物レンズの焦点距離との兼ね合いから、その焦点距離までの領域に観察視野が限定されてしまうが、対物レンズとの物理的な干渉がなければ、特段の制約はない。また、一般的な顕微観察と同様に、高い分解能で観察するため、観察視野が小さくなり、限定的な領域に限られてしまう。しかし、視野の制限は、領域を変えて観察し、画像処理により重ね合わせることで、比較的広域にわたって観察することも可能である。また、光学顕微鏡同様に温調ステージや引張ステージを導入し、時分割でのラマン分光評価でのマッピング評価も可能である⁴⁾。

しかし、問題となる欠点もある。それは、観察試料が蛍光を発する場合である。これはラマン散乱の強度の弱さに起因するものであり、蛍光を発する場合はラマン散乱が蛍光に埋もれてしまい、測定が困難になる。その場合は、レーザーの照射強度の調整や波長の変更により測定条件を最適化する必要があるが、十分な測定に至れず断念しなければならないことも多い。

3.2 ポリマーブレンドの相分離構造の観察

高分子同士は相溶せず、相分離を引き起こす。高分子同士をブレンドし、その相分離構造を利用することで、材料の靱性や強度が大きく変化する。そのため、相分離構造を評価することは非常に重要となる。その相分離構造は、数百 nm から数 μm 程度であり、顕微ラマン分光の分解能に適している。図3には、ポリメタクリ

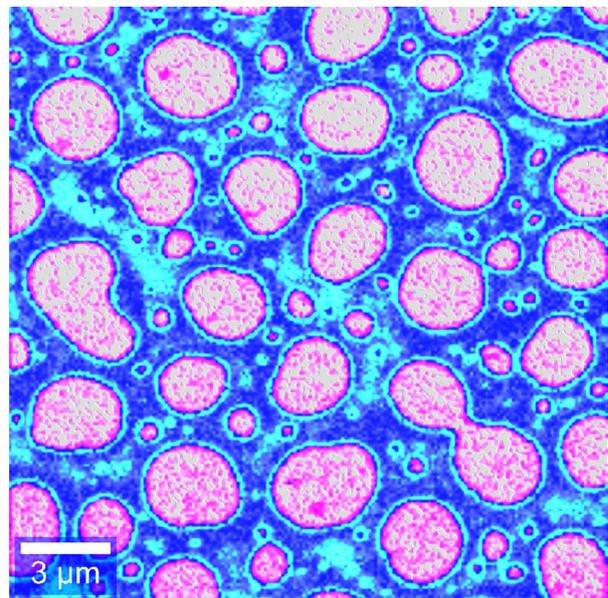


図3 PMMA/SBR ブレンドの海島構造。PMMA が赤色、SBR が青色。(WITec 社よりデータ提供)

ル酸メチル (PMMA) とスチレンブタジエンラバー (SBR) のポリマーブレンドの海島構造を示す。図のように明確に各高分子成分が区別できていることがわかる。

3.3 接着界面の評価

高分子と接着剤からなる界面は、単純な二次元の平面と平面の重ね合わせではなく、界面での各高分子成分の混合層や物理的な凹凸により形成されている。そのため、接着界面の顕微評価が必須となるが、通常の光学顕微鏡などでの観察では、詳細な構造評価ができないが、ラマン分光で高分子基板と接着剤の各成分の分布状態を評価することで、界面の広がりを観察することが可能となる。

4 おわりに

顕微ラマン分光に関して紹介してきたが、顕微解析においては装置ごとに特徴があり、適不適が存在する。そのため、絶対的な評価法は今のところなく、多角的に評価し、相補的な解析が重要となってくる。顕微ラマン分光は、近年装置技術が急速に発展したことで、広まってきた評価方法であり、今後も多様な分野での分析手法としての利用拡大が期待できる。また、サンプルの測定条件でも幅広く対応できるため、力や温度、時間といった様々なパラメータを組み込んだ測定の展開が期待される。

文 献

- 1) 濱口宏夫, 平川暁子: “日本分光学会 測定法シリーズ 17 ラマン分光法”, p.1 (1988), (学会出版センター).
- 2) 北川禎三, T. Tu. Anthony: “ラマン分光学入門”, p.8 (1988), (化学同人).
- 3) 中本圭一: 日本画像学会誌, **56**, 51 (2017).
- 4) 古川行夫, 高柳正夫 著, 長谷川健 編: “分光測定入門シリーズ 6 赤外・ラマン分光法”, 日本分光学会編, p.93 (2009), (講談社).



松本拓也 (Takuya MATSUMOTO)

神戸大学大学院工学研究科 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)。京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻後期博士課程。博士 (工学)。結晶性高分子の構造と物性・接着界面評価・複合材料。
E-mail: matsumoto0521@person.kobe-u.ac.jp