

## 表面増強ラマン分光法によるトライボロジー界面の計測

Measurement of Tribological Interface using Surface-enhanced Raman Spectroscopy

早稲田大学（正）\*柳沢 雅広、早稲田大学・東京インスツルメンツ（正）ベルツ モルテン、

早稲田大学（正）本間 敬之

Masahiro Yanagisawa\*, Morten Bertz\*, \*\*, Takayuki Homma\*

\*Waseda University, \*\*Tokyo Instruments

### 1. はじめに

トライボロジー界面の現象を解明するには、ナノメートルスケールの計測・解析が極めて重要であり、特に振動分光法は化学構造の分析が可能なことから注目されている。その中でもラマン散乱分光法はレーザーを使うことから空間分解能や時間分解能に優れているが、感度が低くナノメートルレベルの薄膜や界面の分析には制限がある。表面増強ラマン分光法(Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS)は、増強度が  $10^6$  から  $10^{11}$  と桁違いに大きいことから単分子の測定も可能である。しかしナノ粒子間の局在プラズモンの共鳴を用いることから、界面計測に応用することは難しい<sup>1)</sup>。筆者らは光照射方向の増強電場が生じる現象を利用した透過型プラズモンセンサ (Transmission-type Plasmonic Sensor, TPS) を開発し、原子レベルの厚さの薄膜や界面の計測・解析に成功した<sup>2)</sup>。ここでは TPS による SERS 計測の特徴とトライボロジー界面測定への応用を紹介する。

### 2. 透過型プラズモンセンサの特徴とトライボロジー界面計測の応用例

#### 2.1 感度

TPS を試料表面に接触させ焦点位置を調整することにより、薄膜試料や多層膜界面のラマンスペクトル強度を  $10^6$  倍以上に増強させることができる。感度が高いとスペクトルの SN 比が高くなるので、原子レベルの厚さの薄膜、界面の化学構造、または ppb レベルの微量成分の検出、さらにミリ秒程度の時間分解能で摺動中の化学変化を観察することができる。さらに高感度で高い SN 比が得られるので、低パワーのレーザー強度で測定できる。通常有機物は 1mW 以下のパワーで測定しないと、レーザーの熱で変質する危険性がある。特に分子間力やひずみは波数シフトとして現れるので、熱の影響が大きく注意が必要である。

#### 2.2 空間分解能

空間分解能には面内分解能と深さ分解能があるが、面内分解能は光の回折限界により波長程度と言われているが、実際には高 NA の対物レンズなどを用いれば 300nm 程度となる。SERS においても同様の制限があるが、センサの材料を屈折率の大きなダイヤモンドからなる Solid Immersion Lens (SIL) を用いて、50nm の線幅の SERS 像の観察に成功している<sup>3)</sup>。一方深さ分解能は波長の制限は無く、センサからの増強プラズモン電界がもたらす急峻な焦点電界プロファイルにより 0.1nm 以下の構造変化が観察できる<sup>4)</sup>。動的測定において深さプロファイルを測定することは通常の分光機では困難であるが、ライトフィールド方式のラマン分光機を開発し深さ方向の同時測定に成功した<sup>3)</sup>。100nm 厚の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiO の多層膜の深さプロファイル同時測定により実証したが、拡張すれば 3 次元同時測定も可能である。

#### 2.3 時間分解能

ラマン分光における励起は光速であるのでフェムト秒レベルの高速観察が可能であるが、EMCCD を用いた検出器の場合、データ転送速度も考慮すると 1ms 程度となる。この場合 SERS による SN 比のよいスペクトルにより、1ms の時間分解能が可能である<sup>5)</sup>。従って原理的には高速で焼き付きやヘッドクラッシュなどの過渡現象を観察することができるが、長時間の観察を続けることはデータ量が膨大になるため現実的ではない。急激な変化の生じる時間を自動的に検出して、その前後のデータを保存するなどのアルゴリズムが必要となるかもしれない。

#### 2.4 温度計測

ラマン過程において遷移プロセスの違いにより励起光に比べ振動数が大きくなるアンチストークス光と、小さくなるストークス光が観察されるが、それらの強度比がボルツマン分布による温度の関数となることからスペクトルから温度測定が可能となる。しかしアンチストークス強度はストークス強度の 1/10 程度と小さく、Si やサファイアなどの強度の大きなピークに制限される<sup>6)</sup>。SERS を用いると潤滑剤などのアンチストークスピーカーの観察が容易となり、摺動中の ZDTP やゴム材<sup>7)</sup>さらに MoDTC や MoS<sub>2</sub> の温度観察<sup>8)</sup>にも成功している。またレーザーパワースキャン機構により材料を連続的に加熱してスペクトル変化を測定すると、耐熱性を容易に調べることができる。その時の温度測定にもアンチストークス線による温度測定が有効である<sup>9)</sup>。

#### 2.5 近赤外ラマン分光法

波長が 830nm 以下の可視光励起に対し近赤外領域の波長で計測するとさまざまな利点がある。ラマン分光法の問題として蛍光が発生すると、その大きなバックグラウンドによりスペクトルの判別が困難になることがある。蛍光物質は工業用材料によく含まれる不純物が原因のこともあるが、摺動や摩擦熱により生じた分解物が蛍光の元になる場合もある。蛍光の波長は可視光領域のことが多いので、特に 1064nm レーザーを用いる近赤外ラマン分光法は非常に有効な手段となる<sup>10)</sup>。

## 2.6 低波数ラマン分光法

ラマンスペクトルでは  $100\text{cm}^{-1}$  付近の領域で、結晶性の違いや重元素化合物の化学構造など多くの情報が得られる。通常のラマン分光法よりもカット幅の狭いフィルターを用いて測定することにより、例えば水や氷の結晶性の違いが摩擦特性と関係があることを明らかにした<sup>11)</sup>。

## 2.7 偏光ラマン分光法

励起光およびラマン散乱光の偏光方向を変化させることにより、分子配向を容易に調べることができる。例えば摺動トラック上で潤滑剤分子が摺動方向に配向していることが観察された<sup>4)</sup>。分子配向は摩擦力の大きさと相関があるが、関係する分子の厚さはナノメートルレベルであるので SERS 測定がとくに有効となる。

## 2.8 マルチプローブへの展開

マルチプローブには同じ種類の測定プローブと異種の測定プローブの 2 つがある。同種プローブとして  $11 \times 11$  のレーザービームを有する多共焦点ラマン分光装置を用いることにより、高速で面内の化学構造分布が測定できる。測定範囲を摩擦接触面全体と一致させることも可能で、摺動中の面内の化学構造分布の変化を捉えることができる。MoDTC 含有 PAO 潤滑膜が部分的に MoS<sub>2</sub> に変化する様子を、摩擦係数が変化する前に捉えることに成功している<sup>8)</sup>。また引張り試験において、ポリマーフィルムが破断する瞬間に化学構造が変化することを捉えることに成功している<sup>12)</sup>。異種プローブの場合、例えばブリュアン散乱/ラマン散乱ハイブリット分光法を用いて化学構造と機械物性の同時観察を行い、例えば鋼材と Poly  $\alpha$  olefin(PAO) の摺動界面で PAO が部分的に分解し粘度上昇が起きていることを観察した<sup>13)</sup>。またポリマーの摺動痕で化学構造と機械物性（硬度や粘度）の関係を明らかにした。またレイリー光や異なる波長のレーザー光を混合することにより、摺動中のスライダーの姿勢や膜の物理的性質（密度など）を化学構造と一緒に観察することができる<sup>14)</sup>。これらはマルチメッセンジャー観察法として、さらに発展する可能性を有している。

## 2.9 計測セルとの組み合わせ

上記ラマン分光機に、さまざまな計測セルを組み合わせることが重要となる。筆者らの摺動装置は最大 400N の高荷重タイプから最大 30m/s の高速摺動タイプ、環境制御（湿度制御や真空から各種ガス封入）、温度環境（-30°C から 300°C）などの条件下でさまざまな機械システムのオペランド測定に対応できる。また引張り試験、押し込み試験、接着力試験などの各種材料試験機をラマン分光機に設置して、化学構造との同時観察を可能にしている。

## 3. おわりに

透過型プラズモンセンサを用いた表面増強ラマン分光法は、ナノメートルスケールのトライボロジー材料の化学構造分析に有効であるが、さまざまな派生技術を組み合わせることによりトライボロジー界面の現象解明に期待できる。

## 文献

- 1) 柳沢：新しいラマン分光法による埋もれた界面解析、トライボロジスト, 62, 2 (2017) 87.
- 2) M.Yanagisawa, M.Saito, M.Kunimoto, and T.Homma: Transmission-type Plasmonic Sensor for Surface-enhanced Raman Spectroscopy, *Appl.Phys.Exp.*, 9 (2016) 122002.
- 3) 柳沢・國本・本間：プラズモンセンサを用いた埋もれた界面のオペランドおよびマルチメッセンジャー計測、日本分析化学会第 82 回分析化学討論会予稿 C2007T (2022).
- 4) 柳沢・本間：SERS センサを用いた深さ方向および温度解析、表面科学 37, 9 (2016) 435.
- 5) M.Yanagisawa, M.saito, M.Kunimoto, and M.Homma, HAMR Emulation using Plasmonic Sensor Arrays, Proc. ASME-ISPS 2019, ISPS2019-7456 (2019).
- 6) M.Yanagisawa, M.Saito, M.Kunimoto, and H.Homma: Operando Analysis in Contact Sliding using Novel Raman Spectroscopy, Proc. ISSS8, 6pB2-3 (2017).
- 7) 柳沢・齋藤・國本・本間：ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察：液体潤滑、トライボロジー会議 2017 春 東京 予稿集 (2017).
- 8) 柳沢・國本・ベルツ・本間：炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応(3)、トライボロジー会議 2023 春 東京 予稿集 (2023).
- 9) 柳沢・國本・ベルツ・本間：炭化水素系潤滑油のトライボ触媒反応(2)、トライボロジー会議 2023 秋 福井 予稿集 (2023).
- 10) 柳沢・本間：超高記録密度磁気ディスクの単層グラフェン保護膜用潤滑油の耐熱性、IIP2024 予稿集 (2024).
- 11) 吉田・國本・ベルツ・柳沢・本間：表面増強ラマン分光法を用いた氷の摺動界面における摩擦と化学構造の解析、トライボロジー会議 2022 春 東京 予稿集 (2022).
- 12) ベルツ・柳沢・國本・本間：Deformation Mapping by Combining Optical and Raman Microscopy、トライボロジー会議 2022 春 東京 予稿集 (2022).
- 13) 柳沢・國本・本間・森平・河村ら：マルチメッセンジャープローブによるトライボロジー界面の解析、トライボロジー会議 2020 秋 別府 (2020).
- 14) 柳沢・齋藤・國本・本間：ラマン分光法を用いたトライボロジーのオペランド観察：ドライ摩擦、トライボロジー会議 2017 春 東京 予稿集 (2017).