<総 説>

(受理:平成20年3月3日)

顕微ラマン分光法による接合界面の応力・ひずみの測定 Measurement of Local Stresses in Bonding Interfaces by Micro-Raman Spectroscopy

三宅 卓志*
Takushi MIYAKE

1. はじめに

力学特性の異なる異種材料からなる接着界面には、特異な応力場が発生することが良く知られている。接着の信頼性がこの特異応力に依存することから、接着部の特異応力場について精力的に検討がなされている¹⁾。しかし、この特異な応力が発生する領域は数 μm から数10 μm と狭く、また分布をもつことから実測することは困難であり、数値計算により検討されている例が大部分である¹⁾。

一方で、実験的検証は、数値計算の精度向上や実際に起こっている現象のメカニズムの理解のために欠かせないことから、接着部やその近傍に発生する応力・ひずみ測定に対する要求は強い。

このような微小領域の応力・ひずみ測定の要求に対し、現在のところ μm オーダーの高い空間分解能で応力・ひずみを測定できる技術は限られており、その中で顕微ラマン分光を用いた応力測定法は、複合材料の界面応力の測定等で実用され、成果をあげている²⁾。

本稿では、顕微ラマン分光を用いた応力測定法について、その測定原理や特徴、複合材料の界面評価への適用例、接着部の応力測定への適用可能性について解説する。

2. ラマン分光による応力測定の実理およびシステム

ラマン散乱光は、レイリー散乱光(照射光と同じ波長の散乱光)に比べ 10^{-7} 程度も弱いため、1970年代のレーザ光源の普及や1990年代の高感度検出器の出現によってはいじめて工学の広い分野で応用されるようになった。応力測

定への適用は、90年代前半にシリコン基板の残留応力の評価が盛んに行われた^{3~6)}他、80年代中頃より繊維強化複合材料の内部応力や界面評価にも用いられ²⁾、成果を挙げてきた。

ラマン分光法を用いた応力測定は、測定法として次のような特徴がある。

- ① 顕微鏡の光学系で照射光を絞ることにより μm オーダーの高い空間分解能を実現。
- ② 非接触測定であるので温度環境下や水中など様々な環境下での測定が可能。また、光ファイバを用いることにより遠隔測定も可能。
- ③ 増分や変化量でなく、応力の絶対値が評価可能。

2.1 ラマン分光による応力測定の実理

ラマン散乱とは、図1に示すように、物質に光を照射した時、照射した光が物質を構成する分子の振動とエネルギーをやり取りして散乱光の波長(周波数)が変化する現象である^{7,8)}。通常、物質にエネルギーを奪われ照射光より周波数が低くなった散乱光(ストークス散乱)を測定し、周波数の変化 ν_R をラマンシフトと呼ぶ。分子結合はそれぞれの結合に応じて一定の振動エネルギーを有することから、ラマン分光は、主に化学分析の分野で分子の構造を調べるた

* 名古屋市工業研究所
名古屋市熱田区六番三丁目4-41 〒456-0058
Nagoya Municipal Industrial Research Institute
3-4-41, Rokuban-chou, Atsuta-ku, Nagoya, 456-0058
Japan

三宅 卓志

略歴: 1978年名古屋大学大学院工学研究科機械工学専攻修士課程修了。
1981年より名古屋市工業研究所勤務、現在共同研究の総合調整参事。
主に実験力学に関する研究、技術指導に従事し、ここ10数年はラマン分光を用いたひずみ測定法の研究開発を実施。

図1 ラマン散乱の原理とラマンシフト

めの分析法として用いられているが、変形に起因して分子結合の振動エネルギーが変化すれば⁹⁾、応力・ひずみの評価にも適用可能と予想される。

しかし、分子配向がランダムな場合、散乱光は照射域のそれぞれ変形状態の異なるすべての分子と相互作用するため、ラマン分光法による応力・ひずみの評価は必ずしも可能とは限らない。ただし、分子配向が同じである単結晶あるいは一方向に配向した材料が、単軸応力を受ける場合には、すべての分子で変形状態が同じとなることから、ラマン分光による応力・ひずみの測定が可能である。この場合、二次以上の項を無視すると、ラマンシフト量と応力・ひずみの間に、

$$\Delta\nu_R = \Pi_{11}\sigma_{11} \quad (1)$$

という関係が成り立つ¹⁰⁾。ここで、 $\Delta\nu_R$ は、応力に起因するラマンシフトの変化量であり、 σ_{11} は単軸応力、 Π_{11} は結合の応力感度係数 (piezo spectroscopic coefficient) である。

実験においても、シリコン単結晶や配向性の繊維で応力・ひずみによりラマンシフト量に変化することが確認されている。図2に炭素繊維の2700cm⁻¹バンドに対し得られている引張応力によるラマンシフトの変化を示す¹¹⁾。引張応力とピーク波数の間には、式(1)に示すような直線関係の結果が得られている。ラマンシフトは、引張により低波数(低周波数)側に、圧縮により高波数(高周波)側に移動する^{12,13)}。

この応力とピーク波数の較正直線を、測定対象の材料に対しあらかじめ求めておけば、スペクトルのピーク波数が

図2 炭素繊維 2700cm⁻¹バンドの応力・ひずみによる変化

ら、発生している応力・ひずみを得ることができる。ラマン分光では、分子結合間のエネルギーを評価していることから、応力・ひずみは増分でなく絶対値が得られ、残留応力も評価可能である。

2.2 測定システム

応力測定に用いるラマン分光システムの構成を図3に示す。基本的には通常の化学分析に用いられるシステムと同じであるが、応力測定に使用するためのいくつかの考慮がなされている。

μm オーダの空間分解能を達成するため、顕微鏡の光学系を使用した顕微システムとなっており、通常 $\times 100$ の対物レンズの使用により、焦点位置で約 $1\mu\text{m}$ の照射スポット径となる。

このように集光することにより、高い空間分解能を達成できる一方で、照射光が狭い領域に集光されるため、測定

図3 顕微ラマン分光装置

部の温度上昇が懸念される。ラマン散乱光のピーク波数は、温度変化によっても移動することから¹⁴⁾、応力測定では測定部が温度上昇を起こさない範囲に照射光の強度を抑える必要がある。照射光強度に比例して散乱光強度も低下することから、高いS/N比で測定するために、スループットの高い明るい分光器と高感度の検出器の組み合わせが採用されている。分光器を明るくするためには焦点距離の短い分光器を用いる必要があるが、一方で、焦点距離を短くすると分解能が低下する。このように明るさと分解能は両立しないため、応力測定では明るさを優先し、分解能については、カーブフィットによりデータ補完して向上を図っている。

さらに、十分な信号強度を得るために、検出器に高感度CCDを用い、かつ長時間露光を行う。しかし、長時間露光では、露光の間検出器のダークノイズも積算されるため、液体窒素やペルチェ素子によりCCDを冷却することによりダークノイズを低減し、S/N比の改善を図っている。

測定の波数再現性を確保するため、グレーティングを回転する必要のないCCDなどのアレイセンサーを検出器に用いて多波長同時検出を行い、可動部で発生する機械的誤差を避けている。加えて、焦点位置からの散乱光のみがピンホールを通過する共焦点配置とし、深さ方向（焦点距離方向）の分解能も高めてある。

図3に示したシステムでは、被測定物を顕微鏡試料台に載せる必要があることから、応力測定できる試料の大きさや形状、負荷ジグなどに制約がある。実際の部品の応力測定に適用するためには、このような配置の制約を取り除くことが必要である。このような要求に対し、顕微鏡部分をユニット化して本体から切り離し、光ファイバを介して照射光や散乱光を伝達するシステムが開発されている^{15,16)}。このようなシステムにより、対象物の寸法やジグ配置の制約が取り除かれて様々な配置で応力測定が可能となっており、例えば材料試験機で試験中の試験片に発生する応力を測定した例が報告されている¹⁵⁾。

3. 微小部応力測定への適用例

3.1 繊維強化複合材料の界面応力測定への適用

1984年にGaliotisらにより、ラマン分光法を用いて繊維強化複合材料中の繊維ひずみの測定結果が報告¹⁷⁾されて以来、この方法に基づいて複合材料のマクロメカニズムに関する多くの研究が行われている。この理由として、繊維強化複合材料中の繊維は、繊維自体が分子配向していること、繊維がほぼ単軸応力状態とみなせる応力状態にあることからラマン分光による応力測定に最適な対象であり、加えて直径が数 μm ～数10 μm と小さく、他の測定法が適用できないことが挙げられる。

強化繊維はマトリックス中に埋め込まれているので、繊

図4 ラマン分光応力測定に用いられる単繊維モデル試験片

維からの散乱光を測定するためにマトリックスに透明な樹脂を用い、また隣接繊維の影響が無く、測定箇所を特定し易いよう、図4に示すような繊維1本を埋め込んだ単繊維モデル試験片を用いて、繊維／マトリックス界面の挙動を明らかにした研究が多い。

これらの研究のうち、複合材料の繊維／マトリックス界面の基本的な挙動で、主要な課題である(1)製造に伴い発生する残留応力、(2)界面での剥離挙動、(3)破断点近傍繊維に発生する応力集中、(4)短繊維強化材に発生する応力について紹介する。また、筆者らがラマン分光を用いた応力測定により始めて明らかにした(5)長繊維方向強化複合材料のクリープメカニズムについても紹介する。

3.1.1 製造時に発生する残留応力

高分子複合材料では、通常マトリックスにエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を使用しているから、製造時の加熱・冷却過程において、マトリックスと強化繊維の線膨張係数の差に起因して繊維には圧縮の、マトリックスには引張りの残留応力が発生する。この残留応力は、複合材料全体の変形挙動や寸法の長期安定性などに影響するから、その大きさや分布の解明は複合材料の利用にとって大きな関心テーマである。例えば、繊維強化複合材料に引張応力を加えていくと、引張応力の増加につれて繊維破断点が増加して繊維が細片化するフラグメンテーションと呼ばれる現象が起きるが、繊維破断箇所の数やフラグメント長さは圧縮残留応力の有無により変化する¹⁸⁾。

図5に、エポキシ樹脂中にピッチ系炭素繊維を1本埋め込んだモデル試験片を常温硬化および80℃で加熱硬化させて製作した場合に、繊維に発生するひずみをラマン分光法で測定した例を示す¹⁹⁾。図は繊維軸方向ひずみの長手方向分布を示しており、常温硬化の場合は、ほとんど残留ひずみが発生していないのに対し、加熱硬化の場合には、繊維端近傍を除いて約0.3%の圧縮ひずみが発生していることがわかる。この圧縮ひずみは、ほぼマトリックスと繊維の線膨張係数の差に冷却温度差を乗じた値と等しく、冷却時に線膨張の差により生じたものと考えられる。

図5 炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料の製造時の硬化に伴い発生する残留応力

図6 80℃からの冷却時に炭素繊維／エポキシ複合材料中の炭素繊維に発生する応力分布

さらに、温度環境下でも測定が可能であるというラマン分光測定の特徴を活かして加熱硬化の冷却過程での繊維応力の変化を測定した結果を図6に示す²⁰⁾。80℃から25℃までの冷却時の各温度で繊維に発生する応力を見ると、ガラス転移点を越える80℃ではほとんど応力が発生していないが、温度が下がるにつれて繊維には圧縮応力が発生し、温度が低くなるほど圧縮応力は大きくなる。この発生する圧縮応力の大きさは、80℃からの温度差にほぼ比例しており、冷却に伴い発生する残留応力は線膨張の差に起因することが直接明らかにされている。

3.1.2 界面での剥離挙動

繊維／マトリックス界面での接着状態は、マトリックスから繊維への応力伝達効率を決め、強化効果に直接影響する。このため、界面剥離が生じる界面強さや、界面剥離が生じた後の応力分布は複合材料の最も重要な研究テーマの一つであり、精力的に研究が行われている。

ラマン分光法を用いない方法としては、フラグメンテーション試験により界面せん断強さが見積もられている¹⁸⁾。しかし、繊維破断はワイブル確率によるためフラグメントの臨界長さがばらつくこと、界面の完全接着と共に軸方向に一樣一定のせん断応力を仮定していることから、せん断強さは得られるものの平均的なもので、場所により異なるせん断強さや長手方向の応力分布は得られない。

これに対し図7(a)に、ラマン分光により繊維に発生す

図7 ブルアウト時の (a) 繊維軸方向応力； (b) 界面せん断応力

るひずみ分布を測定した例を示す²¹⁾。図は、炭素繊維／エポキシ樹脂からなる pull-out 試験片で、引抜き荷重を段階的に増加させた時に繊維に発生する軸方向ひずみの分布である。この軸方向ひずみ ϵ 分布より、軸方向の力の釣合いをを用いて式(2)のように繊維／マトリックス界面に発生するせん断応力 τ が計算でき、図7(b)のように得られる²¹⁾。

$$\tau = \frac{E_f d}{4} \frac{d\epsilon}{dx} \quad (2)$$

ここで、 E_f は繊維のヤング率、 d は繊維直径である。

図7(b)の界面せん断応力分布の変化から、引抜き荷重の増加に伴って繊維／マトリックス界面では次のような現象が起きていることが分かる。すなわち、引抜き荷重が小さく、変形が小さい間は、シアラグモデルの弾性解とよく合致するせん断応力分布を示す。負荷の増加に伴い、界面せん断応力が増加し、界面の接着強さであるせん断強さに達すると界面剥離が発生し、界面せん断強さをピークとする上に凸の分布を示すようになる。さらなる引抜き荷重の増加につれて、ほぼせん断応力が零である領域Ⅰとせん断応力が零から界面せん断強さまで回復する領域Ⅱおよびせん断強さから零に減衰する領域Ⅲの三つの領域が明瞭に観察されるようになる。せん断応力の分布から、せん断応力の発生しない領域Ⅰでは界面が完全剥離し、せん断強さより小さなせん断応力しか発生しない領域Ⅱでは部分剥離を生じ剥離部での摩擦や未剥離部により応力伝達し、領域Ⅲ

は完全接着していると判断できる²²⁾。

繊維の強化効果はマトリックスとの接着状態に依存するため、界面の接着性改善のための表面処理やコーティングが活発に行われている²³⁾。ラマン分光を用いた応力・ひずみ測定法を用いれば、表面処理やコーティング層の有無による界面せん断強さの向上など界面接着への効果が定量的に評価できる。

3.1.3 繊維破断により近傍繊維に発生する応力集中

長繊維強化複合材料において負荷により繊維破断が生じると、破断繊維の応力分布は、図8の第3の繊維のように破断点で零となり、その両側に応力が回復していく無効長さと呼ばれる領域が発生する²⁴⁾。この領域は、未破断時には通常繊維と同じ応力を負担していたから、繊維破断により分担する応力が減り、これと同時に応力再配分により近接繊維の応力が増す^{24~26)}。これにより近接繊維でも破断が生じてき裂のクラスターが形成され、これが複合材料全体の破断につながると考えられている。

図8 二次元配列複合材料の破断繊維および近傍繊維に発生するひずみ

図8は、繊維間隔を制御して作製した二次元モデル試験片を用い、繊維破断を起こさせた後にラマン分光により近接繊維のひずみを測定した結果の一例である²⁴⁾。破断繊維に隣接する繊維には通常の1.3倍の応力が発生していることがわかる（繊維間隔が繊維直径の0.8倍の場合）。さらに、繊維間隔を変化させて、繊維間隔の影響を明らかにすると同時に、その結果を用いて解析モデルの精度の検証が行われている^{25, 26)}。

3.1.4 短繊維強化材に発生する応力

短繊維で強化した複合材料では、繊維方向がランダムとなるため、繊維軸方向と負荷方向が一致しない。このため、強化材である短繊維には、負荷方向と成す角度によって異なる応力が発生し、強化効果に変化するから、短繊維強化

図9 短繊維強化複合材料における角度を有する繊維に発生するひずみ

複合材料においては、負荷方向に対し角度をもつ繊維にどのような応力が生じているかは重要な課題である^{27, 28)}。

図9には、2本のジアセチレン化合物短繊維を、それぞれ負荷方向とこれと角度 θ 傾けて配置した複合材料において、それぞれの繊維に発生するひずみをラマン分光により評価した結果を示す²⁸⁾。繊維に圧縮破壊が生じる θ が 60° を超える範囲を除けば、短繊維に発生する応力はEshelbyのモデルによる計算結果とよく一致し、モデルによる予測が実験的にも確認されている。

3.1.5 長繊維強化複合材料のクリープ機構の解明

複合材料が実際に広く使用されるにつれて、長期安定性に関わる特性が重要になってきている。その中でクリープについては、長繊維で一方向に強化した複合材料では、繊維がクリープしないため、クリープ破断しないと考えられてきた。しかし、実験により繊維がクリープしない温度でも長繊維強化複合材料がクリープ破断することが示され²⁹⁾、クリープ破断のメカニズムについての研究が行われている³⁰⁾。

図10は、多重破断を起こさせた後ひずみ一定に保ち応力緩和させたときの1セグメントにおける応力の時間変化を、500時間にわたって測定した結果である³¹⁾。長繊維で一方向に強化した実際の複合材料では、ひずみはクリープ破断までほとんど増加せず、したがって近似的にひずみ一定の条件にあることから、繊維が1本のみからなるモデル

図10 多重破断した繊維における軸方向応力の時間変化（ひずみ一定 $\varepsilon=0.8\%$ ）

試験片でもひずみ一定の条件で試験を行っている。無効長さと呼ばれる領域が破断点の両側に発生し、図に示すように繊維の軸方向応力は山型の分布を示す。マトリクスがクリープするにつれ界面せん断応力（軸方向応力分布の傾きに比例：式(2)参照）は時間と共に小さくなり、その結果セグメントが負担する荷重が時間と共に減少する。すなわち、繊維破断に伴って生じる無効長さ部は、マトリクスのクリープにつれて時間と共に拡大し、これに伴い破断繊維の载荷能力が低下するから、複合材料全体がクリープするという長繊維強化複合材料のクリープメカニズムが、ラマン分光を用いた応力測定結果より実験的に始めて明らかになった。

4. 課題とそれらへの取り組み

金属はラマン散乱を発生しないことから金属への本応力・ひずみ測定法の適用はできない。また、ラマン散乱が発生する材料であっても分子配向がランダムな場合、照射域のそれぞれ変形状態の異なるすべての分子と相互作用してラマン散乱するため、通常本測定法の適用は困難である。また、多軸応力状態の場合に応力成分をどのように分離するかについても現在十分に確立された方法がない。

ラマン分光による応力・ひずみ測定法は他の測定法にない高い空間分解能を有する一方、このような制約や課題がある。これらを解決するために新しい研究開発が行われているので、そのいくつかを紹介する。

4.1 測定不可能な材料への適用

金属や配向していないプラスチックは工業製品に広く用いられており、これらの微小部の応力・ひずみ測定に対する要望は強い。これらの材料にラマン分光による応力・ひずみ測定法を適用するため、応力・ひずみによりラマンシフトが移動する配向材料を表面にコーティングする方法が研究されている^{32~34)}。

図11は、ラマンシフトのピーク波数がひずみ依存性を有する高分子をガラス繊維にコーティングして引張った時の、与えたひずみとラマン分光スペクトルのピーク波数の関係である³²⁾。ラマンピーク波数はガラス繊維のひずみと良い直線関係にあり、約2%ひずみまで追従して測定できている。コーティングした高分子は、炭素の三重結合が配向して重合したジアセチレンを応力・ひずみセンサ部とし、これを変形に追従できるよう柔軟なウレタンと共重合したものである。コーティング基材をアルミやプラスチックとした場合にも、基材の材質に関わらずガラス繊維にコーティングした場合と同様の結果が得られており³²⁾、幅広い材料のひずみ測定に適用可能であることが明らかになっている。

また、このような分子構造の配向を利用する方法でなく、

図11 ガラス繊維にラマンひずみ感度を有する材料（ジアセチレン-ウレタン共重合体）をコーティングして引張った場合のラマンシフト

図12 カーボンナノチューブを混合したエポキシ樹脂の引張り時のラマンシフト

カーボンナノチューブを混合し、これを応力・ひずみセンサとして利用する試みがなされている^{35~37)}。

図12は、エポキシ樹脂にシングルウォールのカーボンナノチューブを0.1wt.%の混合したもの引張った時の、 1609cm^{-1} のD*バンド（Dバンドの2次高調波）のピーク波数と引張りひずみの関係である³⁵⁾。この場合にも、ピーク波数と引張りひずみは良い直線関係にあり、カーボンナノチューブを混合することにより材料そのものが擬似的にラマン分光に対し応力・ひずみ感度を有することになる。

図13は、このようなカーボンナノチューブを混合したエポキシ樹脂を利用して、繊維端近傍のマトリクスに発生する応力を測定した結果である³⁵⁾。ガラス繊維を1本埋め込んだ試験片を引張った時のマトリクスに発生する応力の繊維半径方向分布を測定したものである。測定された応力は、繊維から十分離れると負荷応力と等しい値を示している。カーボンナノチューブを混合することにより樹脂

図13 単繊維複合材料のマトリックスに発生する軸方向応力の半径方向分布 (カーボンナノチューブを混合してラマン応力感度を付与した材料をマトリックスに使用)

の物性に変化するという課題があるが、その一方ラマン分光で任意の箇所の応力を検出できるようになる。

4.2 応力成分の分離

通常の部品は、稼動時には多軸応力状態にあるから、実部品の応力・ひずみ測定に適用するためには、応力成分の分離が不可欠であり、応力成分の分離に関して様々な研究が行われている。一般には、ラマン散乱は分子に電場がかかり分極が生じることに起因するから³⁸⁾、照射光の電場を偏光により制御すれば、偏光方向の応力成分が得られると考えられる。しかし、偏光測定により応力成分が分離できるかどうかは、ラマン散乱が帰属する振動モードと測定の光学配置に大きく依存する。

たとえば、ダイヤモンド構造を持つシリコンの単結晶(100)面を後方散乱配置で測定した場合には、縦波 (LO) しか観測できないため応力成分は分離できない⁶⁾。一方、4.1節で示したカーボンナノチューブやジアセチレンの場合には、ランダム配向していると想定されるが、後方散乱配置の偏光測定により偏光方向の応力のみを検出できることが示されている^{39,40)}。

例えば図14に、ジアセチレン-ウレタン共重合体の板材を引張りながら、偏光方向を引張り方向と角度 θ ずらした時に測定されるラマンシフトのピーク波数を示す⁴⁰⁾。偏光方向が引張り方向と直行する $\theta = 90^\circ$ の場合には、引張り応力が増加してもほとんど応力が検出されないのに対し、偏光方向と引張り方向が合致する $\theta = 0^\circ$ の場合には負荷応力に対応するピーク波数の移動が認められ、偏光方向の応力のみが検出されていることがわかる。

図14 照射光偏光方向が引張り方向と角 θ をなす場合のピークシフト

5. まとめ

接着層や接合界面の応力・ひずみは、実測が困難な場合が多い。その一方でシミュレーション結果の検証の必要性も高まっていることから、 μm オーダの高い空間分解能を有する顕微ラマン分光法を用いた応力・ひずみ測定法は、測定できる対象に制限があるものの、他の測定方法にはない大きな魅力がある。課題である測定対象材料の制限を取り除くための取り組みもなされており、この方法が接着層や接合界面に発生する応力・ひずみの測定に広く適用されることにより、表面処理効果の定量的評価などのほか、接着の信頼性向上やメカニズムの解明に寄与することが期待される。

文 献

- 1) 例えば服部敏雄, 岩佐正明, 材料, 49, 123 (2000).
- 2) 例えば三宅卓志, 大野信忠, 日本機械学会論文集 (A 編), 67, 356 (2001).
- 3) 三浦英生, 太田裕之, 坂田 寛, 岡本紀明, 日本機械学会論文誌 (A 編), 58, 902 (1992).
- 4) T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, H. Nagase, N. Koide and K. Mnabe, *J. Appl. Phys.*, 77, 4389 (1995).
- 5) M. Yosikawa, M. Maegawa, G. Katagiri and H. Ishida, *J. Appl. Phys.*, 78, 941 (1995).
- 6) 池邊 朋, 新津 靖, 鈴木栄一, 池田照樹, 大久保優晴, 日本機械学会論文集 (A 編), 65, 2157 (1999).
- 7) 北川禎三, A. T. Tu, “ラマン分光入門”, 化学同人, 5 (1988).
- 8) 坪内正道, 田中誠之, 田隅三生, “赤外・ラマン・振動 III”, 南江堂, 105 (1986).
- 9) 中川一朗, “振動分光学”, 学会出版センター, 19 (1987).
- 10) L. Grabner, *J. Appl. Phys.*, 49, 580 (1978).
- 11) T. Miyake, T. Yamakawa and N. Ohno, *J. Mat. Sci.*, 33, 5177 (1998).
- 12) N. Melanitis, P. L. Tetlow, C. Galiotis and S. B. Smith, *J. Mat. Sci.*, 29, 786 (1994).
- 13) J. Sirichaisit and R. J. Young, *Polymer*, 40, 3421 (1999).
- 14) P. H. Tan, Y. M. Deng, Q. Zhao and W. C. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1818 (1999).

- 15) V. Chohan and C. Galiotis, *Comp. Sci. Tech.*, **57**, 1089 (1997).
- 16) 島津製作所, “技術資料 ラマン分光法アプリケーションデータ集”, (1999).
- 17) C. Galiotis, R. J. Young, P. H. J. Yeung and D. N. Batchelder, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3640 (1984).
- 18) M. Detassis, A. Pegoretti, C. Migliaresi and H. D. Wagner, *J. Mat. Sci.*, **31**, 2385 (1996).
- 19) Y. Huang and R. J. Young, *Composites*, **26**, 541 (1995).
- 20) 二村道也, 三宅卓志, 藤吉俊希, 福澤瞬, 大野信忠, 材料, **57**, 442 (2008).
- 21) X. H. Gu, R. J. Young and R. J. Day, *J. Mat. Sci.*, **30**, 1409 (1995).
- 22) C. Galiotis, *Comp. Sci. Tech.*, **48**, 15 (1993).
- 23) 例えば澤田吉裕, 日本接着学会誌, **39**, 36 (2003).
- 24) P. W. J. Van den Heuvel, T. Peijs and R. J. Young, *Comp. Sci. Tech.*, **57**, 899 (1997).
- 25) D. T. Grubb, Z.-F. Li and S. L. Phoenix, *Comp. Sci. Tech.*, **54**, 237 (1995).
- 26) X.-F. Zhou and H. D. Wagner, *Comp. Sci. Tech.*, **59**, 1063 (1999).
- 27) N. Sato, N. Tasuda and T. Kurauchi, *J. Mat. Sci. Lett.*, **11**, 365 (1992).
- 28) C. F. Fan and S. L. Hsu, *J. Polym. Sci.*, **B27**, 2605 (1989).
- 29) 例えば N. Ohno, K. Toyoda, K. Okamoto T. Miyake and S. Nishide, *ASME J. Eng. Mat. Tech.*, **116**, 208 (1994).
- 30) 例えば N. Ohno, *JSME Int. J.*, **41A**, 167 (1998).
- 31) 三宅卓志, 大野信忠, 日本機械学会年次大会講演論文集, 563 (2000).
- 32) X. Hu, J. L. Stanford, R. J. Day and R. J. Young, *Macromolecules*, **25**, 684 (1992).
- 33) R. J. Young, C. Thongpin, J. L. Stanford and P. A. Lovell, *Composites: Part A*, **32**, 253 (2001).
- 34) 二村道也, 三宅卓志, 林英樹, 平野幸治, 日本機械学会東海支部第 55 期総会講演論文集, 157 (2006).
- 35) Q. Zhao, M. D. Frogley and H. D. Wagner, *Comp. Sci. Tech.*, **61**, 2139 (2001).
- 36) Q. Zhao and H. D. Wagner, *Composites: Part A*, **34**, 1219 (2003).
- 37) C. C. Kao and R. J. Young, *Comp. Sci. Tech.*, **64**, 2291 (2004).
- 38) 濱口宏夫, 平川暁子, “ラマン分光法”, 学会出版センター, 46 (1988).
- 39) M. D. Frogley, Q. Zhao and H. D. Wagner, *Phys. Rev.*, **B65**, 113413 (2002).
- 40) X. Hu, J. L. Stanford and R. J. Young, *Polymer*, **35**, 80 (1994).