

Yasuo Esaki, Kyoko Nakai, Toshimi Araga

要

旨

プラスチック,ゴム,塗膜などの有機材料表面のマ イクロアナリシスに有効な新規測定法として,顕微赤 外装置を用いた全反射吸収法(顕微ATR法)を検討し た。マクロの表面分析に用いられるATR法を微小部の 分析機能を備えた顕微赤外装置に適合させるため,独 自の顕微ATRユニットを開発した。このユニットは, セレン化亜鉛製で断面が「く」の字形の六角柱構造の ATRプリズムと試料ホルダから成り,入射する赤外光 を効率良く試料面に集光すると共に,測定点の移動に よって入射光と出射光の光軸がずれない特徴を有して いる。このため,試料面上の任意の微小部の測定と二 次元方向の測定が可能になった。本法の基本性能は, 点分析において最小測定サイズが約10µm,線分析で は分解能20µm,測定精度1.0%であり,面分析は 1.3mm × 6.6mmの範囲で可能であった。また,本法 を各種の有機材料のマイクロアナリシスに適用し,そ の有用性を確認した。

Abstract

Attenuated total reflection (ATR) infrared microscopy has been investigated for use in the microanalysis of the surface of organic materials, such as plastic, rubber and paint. A unique ATR unit, consisting of an ATR prism and a sample holder, is has been designed to achieve ATR measurements using a conventional infrared microscope. The prism, made from zinc selenide, has the shape of apillar with a hexagonal cross-section. The prism comprises four totally reflecting surfaces including a sample-contacted surface on which an infrared beam is focused. The reflecting surfaces are oriented so that the optical axis of the incident beam way agree well with that of the outgoing beam even if the measured point of interest is shifted on the

sample surface. Consequently, this ATR infrared microspectroscopic technique enables not only a point analysis but line and area analysis. The fundamental performances of the ATR technique are as follows: The minimum measurement size in the point analysis is about 10 μ m square. The precision of absorption intensity and the resolution in the line analysis are 1.0% in the coefficient of variation and 20 μ m in length, respectively. The effective dimensions for the area analysis are 1.3 mm by 6.6 mm. Furthermore, the availability of this ATR system was confirmed from some applications to the microanalysis of organic materials and products.

キーワード

マイクロアナリシス,全反射吸収法,顕微赤外装置,赤外分光分析,有機材料,プリズム, セレン化亜鉛,表面分析,プラスチック,ゴム,摩擦材,織物

1.はじめに

プラスチック,ゴム,塗膜などの有機材料は,自動 車部品をはじめ種々の工業製品に用いられている。一 方,これらの材料には,機械的あるいは熱的な特性な どに加え,従来にも増して機能性やリサイクル性など が求められている。このため,材料の開発や評価に際 してより詳細な解析が必要になり,微小領域の分析, すなわち,マイクロアナリシスの重要性が増してい る。

材料表面のマイクロアナリシス手段としては既に EPMA法やオージェ電子分光法などが知られている が,これらから得られる情報は元素組成に限定される。 有機材料の場合は,化学構造の情報が必要になるが, 実用性の高いマイクロアナリシス手段は少ない。静的 二次イオン質量分析法,顕微ラマン法などが利用され つつあるが^{1,2)},装置の汎用性や試料上の制約(蛍光, 熱損傷)などの課題が残されている。

筆者らは,これまでマクロな表面分析に用いられて きた赤外全反射吸収(Attenuated total reflection:ATR) 法に着目し,マイクロアナリシスの可能性を検討して きた³)。その結果,微小部の分析機能を備えた顕微赤 外装置にATR法を適合させる方法を見い出し,これを 達成するために顕微ATRユニットを開発した。この顕 微ATR法によって,試料表面の約10μmの点分析と, 線・面分析が可能になった^{4~6})。また,有機材料表面 のマイクロアナリシスに適用し^{6,7}),その有用性を確 認した。

2. 顕微ATRユニットの開発

顕微赤外装置に装着することによって,簡便かつ高 性能にATR測定を実現できるユニット(顕微ATRユニ ット)を開発した。開発にあたっては,以下の仕様を 設定した。

- ・市販顕微赤外装置の光学系に装着できること
- ・最小10µmの微小部の測定が可能なこと
- ・試料面の二次元方向の測定が可能なこと
- ・測定点の正確な位置決めができること

開発した顕微ATRユニットは,独自の形状を有する ATRプリズムと,試料をこのプリズムに保持させるた めの試料ホルダから構成される。顕微ATRユニットと, このユニットを顕微赤外装置に装着した外観写真を Fig. 1とFig. 2に示す。

2.1 ATRプリズム

ATR プリズムの断面図および測定概念図をFig.3に 示す。プリズムの形状は,断面が「く」の字形の六角 柱状体であり,各部の大きさは高さ6.0mm,奥行 15.0mm,断面の屈曲角90°である。プリズムの材質に はセレン化亜鉛を用い,プリズムの試料測定面には測 定点の位置決め用に微細な目盛りを刻印した。

このプリズムは,試料面の任意の微小部の測定(点 分析)と二次元方向の測定(線・面分析)を可能にす る三つの特徴を有している。

(1) 顕微赤外装置との適合

Fig. 3(a)に示すように,プリズムに入射する赤外光は,4箇所の全反射面で90°ずつ方向を変え入射光と



Fig. 1 Appearance of ATR unit.



Fig. 2 Side view of ATR unit attached to infrared microscope.

同一軸上に出射する。顕微赤外装置の光学系は,集光 鏡と対物鏡が同一軸上に配置されているので,このプ リズムを装置の試料ステージに取り付けるだけでATR 測定が可能になる。また,プリズム内の光路長は,試 料測定面で赤外光の焦点が合うように設計されてい る。このため,入射した赤外光を効率良く試料面に照 射できると共に,同様に入射した可視光の利用によっ て試料面の目視観察が可能になる。

(2) 試料面上の二次元方向の測定

Fig. 3(b)に示すように,測定点をプリズムの奥行方 向(Y方向)に移動しても,ATR測定に必要な条件 (光軸,焦点,試料面への入射角)は変化しない。こ のため,Y方向へ測定によって定量的な線分析が可能 になる。さらに,プリズムの傾斜方向(X方向)への 測定では,測定点の移動に伴って焦点はずれるが,こ れを補正すればY方向の測定も可能になり,試料面上 の二次元方向の測定,すなわち面分析が可能になる。

(3) 測定点の位置決め

プリズムには可視光の透過性が良好なセレン化亜鉛 を用い,しかも試料測定面には0.1mm間隔の微細な目



Fig. 3 ATR prism and conceptual drawings of measurement : (a)cross section of ATR prism, (b)method of line and area analysis.

盛りが刻印されている。このため,試料をプリズム面 に密着した状態で,外部から試料面を直接または間接 的に目視観察できる。観察方式は,Fig.4に示す二通 りがある。方式Aは,プリズムへの密着性が良く着色 した試料に適し,試料面から全反射する可視光を顕微 赤外装置の接眼レンズを介して直接観察できる。方式 Bは,プリズムへの密着性が悪い試料や非着色試料の 観察に用いる。この方式は,試料面から散乱する可視 光を実体顕微鏡によって観察するもので,あらかじめ プリズムの目盛りと試料との相対的位置関係を求めて おく。測定時には,この目盛りを指標として方式Aに よって間接的に測定点を特定できる。以上の観察によ って正確な位置決めができるため,試料面上の任意の 微小部の点分析が可能になる。

2.2 試料ホルダ

試料ホルダ(Fig.1参照)は,ATRプリズムを保持し, プリズムの測定面へ試料を均一に密着させる機能を有 している。

ホルダの全体形状は,プリズムへの入・出射光のケ ラレを最小限に抑えるため,入・出射側(Fig.1の紙 面の表裏方向)を開口構造とした。これによって,二 次元方向の測定範囲を広く確保すると共に,試料のセ ッティングあるいは測定点の位置決めの際の観察スペ ースを確保した。

試料押さえは,一本のネジで中央に一点加重する方 式であり,試料押さえは自由回転できる構造とした。 これは試料の測定面と裏面の平行性が多少ずれていて も,プリズムの測定面に試料面が均等に加重されるよ うにしたものである。





3. 測定方法

3.1 装置および測定条件

作製した顕微ATRユニットを日本電子製の顕微赤外 装置MAU-110の試料ステージに取り付け,同社製の フーリエ変換赤外分光光度計JIR-100に装着して測定 を行った。検出器には狭帯域MCTを用い,波数分解 能8cm⁻¹,積算回数100回で測定した。なお,面分析の 検討では,光学系の開口数の影響を調べるために日本 分光製の赤外顕微鏡Micro-10と同社製のフーリエ変換 赤外分光光度計FT/IR-8300も用いた。

3.2 操作方法

顕微ATRユニットを顕微赤外装置の試料ステージに 取り付け,可視光源の下で,対物鏡の焦点をATRプリ ズムの試料測定面に合わせ,測定点を特定した。次に 赤外光に切り替え,被測定部から全反射する光のみを 付属の矩形スリットで選別して検出した。

線分析は, Fig. 3(b)に示したようにプリズムをY方 向に移動させながらスペクトルを測定することによっ て行った。面分析では, さらにプリズムのX方向にも 測定を行った。この場合,測定位置の移動に伴って対 物鏡の焦点がずれるため,その都度焦点を合わせ直し て測定した。

4. 基本性能

4.1 点分析の測定下限

厚さ12µmのポリフッ化ビニリデンフィルムを試料 とし,この断面の10µm角のスペクトルを測定した。 得られたスペクトルをFig.5に示す。スペクトルの



Fig. 5 ATR spectrum on cross section of 12μm thick film (polyvinylidene fluoride). Slit size of microscope : 10μm × 10μm.

D顕微赤外 析が可能なことを示している。 同社製の 4.2 線分析の精度と分解能 計して測定 密着性の良好なアクリル樹脂系粘着剤を試料とし

て,プリズムのY方向に位置を変えながら測定を行った。各測定位置における透過光量(インターフェログラムの強度)と吸光度(1732cm⁻¹の吸収ピーク)を Fig. 6に示す。図より,プリズムの中央部6.6mmの範囲で透過光量と吸光度がほぼ一定の値を示した。この 範囲における吸光度の変動は変動係数で1.0%であり, 高精度な線分析が可能であった。

S/Nは良好であり,ポリフッ化ビニリデンの主な特性

吸収ピークはすべて検出されている。この結果は,赤

外光を用いたときの光学的限界である約10μmの点分

次に,線分析における分解能を調べた。Fig.7に示 すように,エポキシ樹脂と酢酸セルロースの二層フィ ルムを試料とし,両層の境界線に直行する方向に測定 を行った。エポキシ樹脂の1511cm⁻¹の吸収ピークに着 目し,その相対強度を測定位置に対してプロットした。 ここでは,分解能を両層の境界線の拡がりと定義し, 相対強度が84%から16%に変化する長さ^{8,1}として求め た結果,20µmの分解能であった。

4.3 面分析の検討

プリズムのY方向の測定に加えて,X方向(45°に傾 斜した方向)に測定ができれば面分析が可能になる。



Measurement position (mm)

Fig. 6 Effective length of measurement in line analysis in the direction of Y. The line profiles were measured on the surface of acrylic resin type adhesive. Slit size : 50μm × 50μm; Stepping width : 500μm.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 30 No. 4 (1995. 12)

しかし, Fig. 3(a)をもとにX方向の測定について考え てみると,プリズムに入射する赤外光は収束光である ため,測定面の中央から両端方向に移動するにつれて プリズムの入口でけられる光束が増加し,測定面に照 射される光束に偏りの生ずるおそれがある。この点を 確認するため,開口数の異なる(光束の立体角の異な る)2種類の光学系を用いてX方向に測定を行った。 前項と同様にアクリル樹脂系粘着剤を試料として求め た結果をFig.8に示す。いずれの光学系でも測定位置 が右側に移動するほど吸光度が減少する傾向にあり、 その程度は開口数の大きな光学系を用いた場合に顕著 である。この理由としては,測定位置の違いによる, あるいは光束の立体角の違いによる試料面への平均入 射角度の変化が考えられる。すなわち,X方向の右端 を測定する場合には,プリズムに入射する光束のうち 光軸の右側成分がけられるため,測定面に集光する光 束としては光軸に対して低角度側の入射成分が減少す ることになり,平均入射角度としては大きくなる。左 端では,逆に,入射する光束の左側がけられるため, 平均入射角度は小さくなる。また,光学系による違い に関しては,開口数の小さな光学系では光束の立体角 が小さくなるので,光束のけられる程度が少なくなり, 平均入射角度の変化も小さくなる。ATR測定における 入射角度の変化は,赤外光の試料への侵入深さを変え ることになり,吸収強度の変化として現われたと考え られる⁹⁾。以上の推論を確認するため,強度変化の大 きい開口数0.5の光学系を用いて,X方向の位置を変 えてモデル試料の表面を測定した。試料はアクリロニ トリル - ブタジエンゴム(NBR)の表面に厚さ1µmの 脂肪族エポキシ樹脂の切片を張り合わせたものであ る。Fig.9の結果に示すように,下地のNBRに由来す る吸収ピークは測定位置の右側ほど弱くなっている。 このことは,右側ほど赤外光の侵入深さが浅くなり, 光束の平均入射角度が大きくなっていることを示すも のである。

以上のように,X方向の測定ではある程度の強度変 化は避けることができない。しかし,強度変化が10% 以内の測定範囲を求めると,開口数0.5の光学系は 0.5mm,開口数0.28では1.3mmになる。従って,開口 数の小さな光学系を用いれば,1.3mm × 6.6mmの範 囲で面分析が可能であることがわかった。また,本検 討による新たな知見として,開口数の大きな光学系を 用いれば,同一試料面での測定位置を1mm程度変え



Fig. 7 Resolution in line analysis in the direction of Y. The line profile of epoxy resin (1511 cm^{-1}) was measured across the interface of twolayer film : (a)epoxy resin and (b)cellulose acetate. Slit size : $10\mu \text{m} \times 25\mu \text{m}$; Stepping width : $10\mu \text{m}$.



Fig. 8 Results of line analysis in the direction of X using two types of microscopes with the different numerical apertures of (a)0.50 and (b)0.28. The line profiles were measured on the surface of acrylic resin type adhesive. Slit size : $50\mu m \times 50\mu m$; Stepping width : $280\mu m$.

62

るだけで,μmオーダの深さ情報の違いを捉え得ることが明らかになった。

5. 有機材料のマイクロアナリシスへの適用

本節では,開発した顕微ATR法を有機材料のマイク ロアナリシスに適用し,その有用性を確認した。

5.1 微小異物の定性分析

有機材料の表面に付着する微小異物の原因調査に適 用した。塗膜表面に付着する直径20µmの繊維状付着 物を分析するため,付着部をATRプリズムに直接密着 してスペクトルを測定した。結果をFig. 10に示す。 スペクトルを解析した結果,ポリエステルと定性され, その出所を明らかにできた。通常は,繊維を採取し, 加圧によって扁平化したのち顕微赤外装置の透過法で 測定するのが一般的であるが,本法によればin-situ測 定による迅速な定性が可能である。

5.2 摩擦材表面の成分分布測定

摩擦現象解析の一環として,摩擦材表面の成分分布 を調べた。シリケート繊維,フェノール樹脂,カシュ ーダストなどから構成される摩擦材の表面を線分析し た。160箇所の測定点で得られたスペクトルから,各



Fig. 9 Variation of ATR spectra at different measurement positions in the direction of X : (a)0.56mm right, (b)center, (c)0.56mm left. The spectra were measured on the surface of aliphatic epoxy resin (1μ m thick) coated on NBR using the microscope with the numerical aperture of 0.5. Slit size : 50μ m × 50μ m. 成分に固有の吸収ピークを選び出し,その吸光度を測 定位置に対してプロットした。その結果,Fig.11に示 すように摩擦材表面における各成分の分布状態を明瞭 に識別できた。本分析により,摩擦材の初期特性や使 用に伴う特性変化を,表面の成分分布と関連づけて解 析することが可能になった。

5.3 繊維表面処理剤の劣化挙動の解析

複雑な表面形状を有する織物の耐候性評価に適用し た。シリコーン系表面処理剤を塗布した織物(ポリエ ステル繊維)の耐候試験を行い,試験前後の織物表面



Fig. 10 ATR spectrum of fiber-like foreign matter (20μ m in diameter) on coating surface. Slit size : 10μ m × 10μ m.



Fig. 11 Line profiles of components on the surface of friction material : (a)phenolic resin, 1630 cm^{-1} , (b)silicate fiber, 930 cm^{-1} , (c)cashew resin, 2925 cm^{-1} . The white arrow on the photograph shows the range of measurement. Slit size : $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$; Stepping width : $50\mu\text{m}$.

を線分析した。結果をFig. 12に示す。試験前の試料 では,繊維と表面処理剤の分布がほぼ対応し,繊維上 に表面処理剤が均一に塗布されていることを示してい る。耐候試験品では表面処理剤が劣化し,繊維間に移 行していることがわかった。このように,繊物表面に おける表面処理剤の分布を繊維構造と対応づけて把握 することが可能になり,耐候性の良好な表面処理剤の 開発につなげることができた。

5.4 プラスチック中の可塑剤の深さ方向分析

可塑剤含有プラスチックの耐熱性を評価するため に,可塑剤の深さ方向の分布を調べた。方法は,試料 の断面をATRプリズムの測定面に密着し,試料の表面 から内部方向に線分析を行った。Fig. 13は,軟質ポリ 塩化ビニルを試料とし,フタル酸エステル系可塑剤の 深さ方向への分布を示したものである。加熱による可 塑剤の深さ方向分布の変化を定量的に捉えることがで き,耐熱性の評価に利用できた。

5.5 プラスチック表面におけるゴムの分布測定

リサイクル材料の特性評価に応用した。ポリプロピレン(PP)のリサイクル過程で混入するスチレン - プ タジエンゴム(SBR)の分散状態を面分析によって調べた。SBRのプタジエン構造に着目して求めた面分布 をFig. 14に示す。光学顕微鏡では識別困難なSBRの



Fig. 12 Line profiles of components on fabric surface : (A)polyester fiber, 1280 cm^{-1} , (B)silicone resin as surface treatment agent, 800 cm^{-1} . The arrows indicate well-coated points of silicone resin. Slit size : $10\mu \text{m} \times 30\mu \text{m}$; Stepping width : $10\mu \text{m}$. 分布を明瞭に捉えることができ,リサイクル材料の耐 衝撃性との関連づけが可能になった。

6.おわりに

独自の顕微ATRユニットの開発によって,顕微赤外 装置下での全反射吸収法(顕微ATR法)を確立し,試 料表面の約10µmの点分析と線・面分析を可能にした。 本法は,化学構造情報を提供することから,有機材料 のマイクロアナリシスにおいて極めて有用な手段と考 えられる。なお,本法の適用は有機材料に限るもので はなく,化学構造情報が有効な試料,例えば生物組織 などへの利用も期待される。



Fig. 13 Depth profiles of plasticizer in PVC. Slit size $:50\mu m \times 50\mu m$; Stepping width $:100\mu m$.



Fig. 14 Mapping profile of SBR on the surface of SBR-dispersed polypropylene. The arae bounded by the broken line on the photograph was measured. Slit size : $20\mu m \times 20\mu m$; Stepping width : $20\mu m(Y)$ and $28\mu m(X)$.

謝辞

本研究を行うにあたり,データ提供にご協力頂きま した日本分光(株)の関係者各位に深く感謝します。また,当所開発部の松井正行氏ならびに関係各位には顕 微ATRユニットの設計,製作にご協力頂きました。

参考文献

- 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘: 固体表面分析 I, (1995), 196, 講談社サイエンティフィク
- Delhaye, M. and Dhamelinecourt, P. : J. Raman Spectrosc., 3(1975), 33
- 江崎泰雄,横川恭子,荒賀年美:"ATR法のミクロ化検討", 日本分析化学会第37年会講演要旨集,(1988),3D22
- 江崎泰雄,横川恭子,荒賀年美:"顕微赤外を用いた局所 表面分析法",日本分析化学会第39年会講演要旨集, (1990),1107
- 5) 江崎泰雄,横川恭子,荒賀年美:"顕微ATR法による工業 材料の局所分析",第52回分析化学討論会講演要旨集, (1991),2B05
- 江崎泰雄,中井恭子,荒賀年美:"顕微赤外用全反射吸収 プリズムの開発と局所分析への応用",分析化学,42-3(1993),127
- Murase, A., Esaki, Y., Sugiura, M., Araga, T. : "Depth Analysis of Polymers by Infrared Spectroscopy", Anal. Sci., 7, Suppl. (1991), 1597
- Briggs, D. and Seah, M. P. : Practical Surface Analysis, 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, (1990), 156, John Wiley & Son, Inc.
- 9) 錦田晃一,岩本令吉:赤外法による材料分析,(1986),91,
 講談社サイエンティフィク

著者紹介



江崎泰雄 Yasuo Esaki
 生年:1951年。
 所属:有機分析研究室。
 分野:赤外分光分析。潤滑油,デポジットのキャラクタリゼーション。
 学会等:日本分析化学会,自動車技術会会員。
 1993年東海化学工業会賞受賞。
 1993年「分析化学」論文賞受賞。



 井恭子 Kyoko Nakai
 生年:1964年。
 所属:有機分析研究室。
 分野:有機材料の分析。FT-IRによる局所 分析。
 学会等:日本分析化学会会員。
 1993年東海化学工業会賞受賞。
 1993年「分析化学」論文賞受賞。



荒賀年美 Toshimi Araga
 生年:1942年。
 所属:TQM推進室。
 分野:TQM推進・教育。
 学会等:日本化学会,日本分析化学会,
 色材協会会員。
 1993年「分析化学」論文賞受賞。