

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部
編集発行：マーケティング部

M95003

Key Words

- FT-IR
- ATR
- ラミネートフィルム
- 深さ方向分析
- 顕微 ATR

はじめに

全反射法 (ATR : Attenuated Total Reflectance) は固体試料の表面分析に頻りに用いられる測定方法である。ATRはIREと呼ばれる高屈折率の結晶を試料に接触させ、結晶に赤外光を入射するとエバネッセント波という極微量の赤外光が試料にしみ込む現象を利用するもので、結晶に密着している試料表面のわずかな厚みだけの分析が可能である。この特徴により、固体試料の表面はもとより吸収係数の高い液体の測定にも広く用いられている。

ATR法では、波長 λ の光のエバネッセント波が界面での強度の $1/e$ の強度に減衰する距離をしみ込み深さ d_p と定義すると、試料に吸収がない場合には

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}} \quad (1)$$

が与えられる。ATRスペクトルの吸光度は d_p を用いて

$$A = \log_{10} e \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{\cos \theta} \frac{d_p}{2} \alpha \quad (2)$$

で与えられる。ここで E_0^2 は n_1, n_2, θ により決まる電場の強さである。また α は試料の単位厚さ当たりの吸収係数である。ここまでATRの簡単な原理をのべてきたが、次にATRの特徴を活かして最新のATRによる測定例とDepth Profilingをおこなった測定例を紹介する。

応用例

1. ATRによるラミネートフィルムの分析

二層からなるラミネートフィルムを角度可変ATRのGe結晶によりそれぞれ $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ の入射角で測定をおこなった (図1)。ちなみに式(1)により 1000cm^{-1} における d_p を計算したところ、それぞれ $1.8\mu\text{m}, 0.73\mu\text{m}, 0.54\mu\text{m}$ となった (試料の屈折率は1.8で計算)。また ($30^\circ - 60^\circ$) の差スペクトルをおこないライブラリサーチをおこなった結果を図2に示す。これはラミネートフィルムが一番深い層の情報から浅い情報引いたことになる。従ってこの差スペクトルは 60° で計算した推定 $0.54\mu\text{m}$ 以下の深い層の情報ということが言える。このスペクトルはライブラリサーチをおこなうまでもなくポリプロピレンであることがわかる。

次に、より表面層のみのスペクトルを得るために 60° のスペクトルから、($30^\circ - 60^\circ$) の差スペクトルで得られたスペクトルとの差計算を行ない、ライブラリサーチをおこなった結果を図3に示す。差スペクトル処理ではポリプロピレンが完全に消去され、ライブラリサーチより染料であることが判明した。

以上の結果より、一番上の表層は染料を追加して着色されたポリプロピレン層、この下の層は着色をおこなっていないポリプロピレン層が存在するものと考えられる。この結晶層への入射角度を変えることにより、ある程度のDepth Profilingが可能であることがわかる。

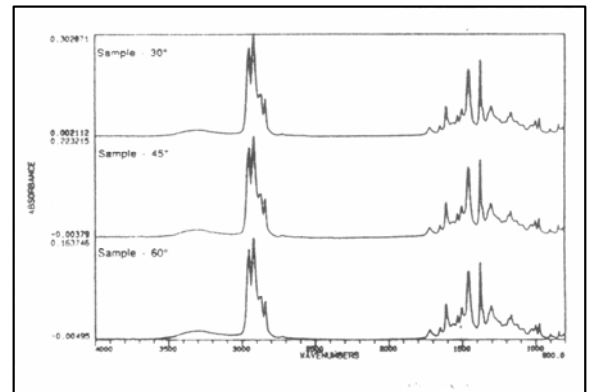


図1 入射角 $30^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ のスペクトル

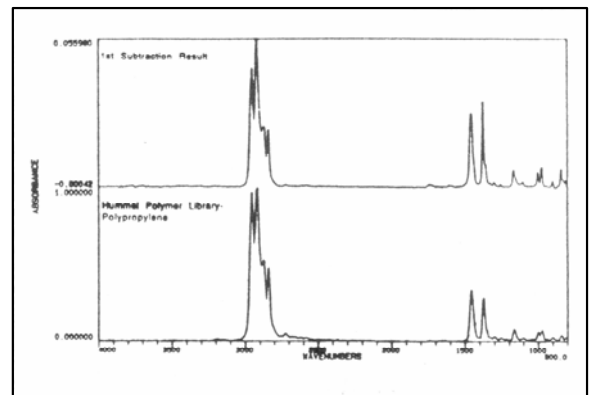


図2 上 : 差スペクトル ($30^\circ - 60^\circ$)
下 : Hummel Polymer Libraryのサーチ結果

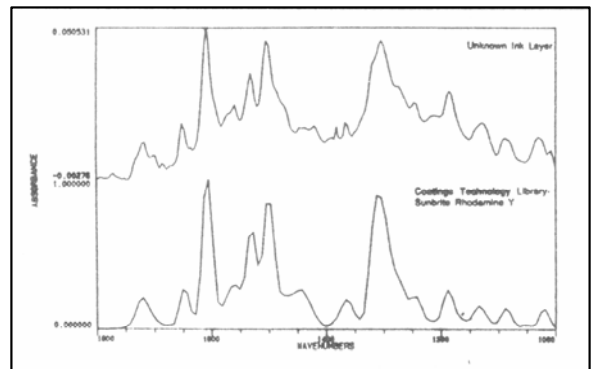


図3 上 : 差スペクトル ($60^\circ -$ ポリプロピレン)
下 : Coatings Technology Libraryのサーチ結果

2. ファイバーオプティクスによるATR

ファイバーオプティクス(図4)はファイバー先端のプロープ部をサンプルに接触させるだけで測定が可能である。ATRプローブによりヨーグルトを測定したスペクトルを図5に示す。ヨーグルトは主成分が水であるため、(ヨーグルト-水)の差スペクトル処理をおこなった。スペクトルから、糖やラクトースのCHの骨格振動が 1400cm^{-1} 前後に見られ、ラクトースのエーテル結合(1000cm^{-1} 付近)やアミド($1650\sim 1500\text{cm}^{-1}$)のピークも確認することができる。

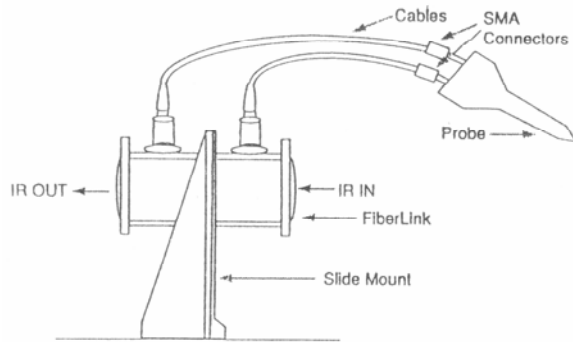


図4 ファイバーオプティクスの一例

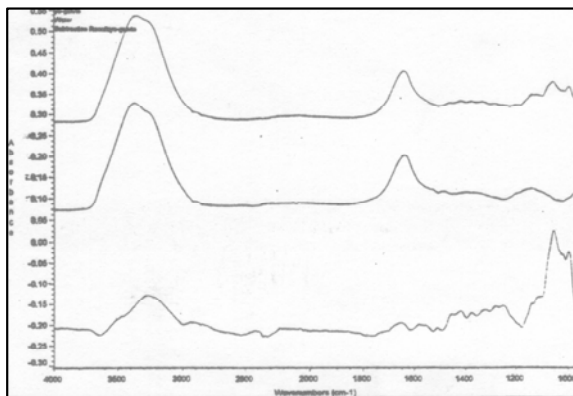


図5 上:ヨーグルト 中:水
下:差スペクトル(ヨーグルト-水)

3. 顕微ATRによる微小測定

赤外顕微鏡にATRカセグレン(図6)と呼ばれる反射対物鏡を装着することにより、ATRによる微小測定が可能である。図7はダイヤモンドATRカセグレンを用いて、直径3mmのペレットを測定したものである。従来のATRでは測定できなかった微小試料や、湾曲した形状の試料を非常に感度良く測定することができる。

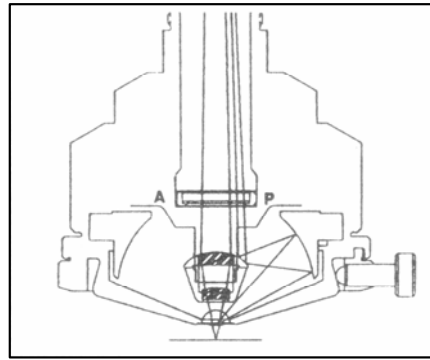


図6 ATRカセグレン光学系

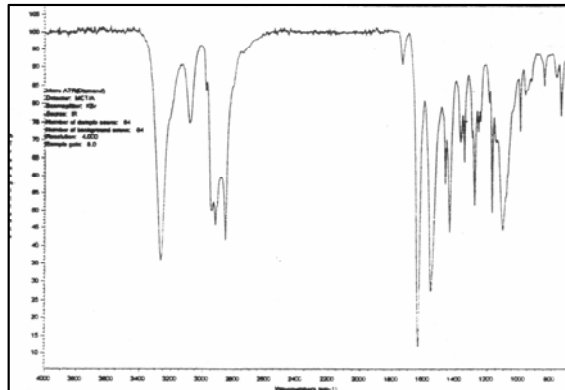


図7 ペレット状ポリアミド

参考文献

- 1) 平成7年 高分子学会高分子表面研究会
スペクトル法表面分析装置10年の進歩 講演要旨集
- 2) 錦田晃一・西尾悦雄、チャートで見るFT-IR
講談社サイエンティフィク(1990)
- 3) 錦田晃一・岩本令吉、赤外分光法による材料分析
講談社サイエンティフィク(1986)

M95003

サーモフィッシャー
サイエンティフィク株式会社

スペクトロスコピー営業本部
IR/Raman 営業部

横浜本社
045-453-9210

大阪支店
06-6863-1552

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.