

効率的な前処理法を用いた マイクロ ATR イメージングによる ポリマーラミネート分析への 新しいアプローチ

アプリケーションノート

材料試験および研究

著者

Dr. Mustafa Kansiz
Agilent Technologies,
10 Mead Rd, Yarnton,
Oxfordshire, OX5 1QU, UK

概要

ポリマーのマイクロ ATR イメージング、特にポリマーラミネートのイメージングでは、ATR 結晶とサンプルを確実に密着させるために、十分な圧力を加えることが必要です。厚みの薄いサンプルを分析する場合、サンプルがこの圧力に耐えられるようするためには、サンプル片を樹脂中に埋め込み、断面を出した後にその表面を研磨する必要があります。この前処理法では樹脂を硬化させるために長い時間を必要とし、サンプル表面を汚染するリスクがあります。ここでは、このような手間のかかる前処理を行わずに測定が可能な、超低压マイクロ ATR イメージングの新しい手法について紹介をします。この手法では、必要最低限の前処理にて作成したサンプルに、直接 ATR 結晶を接触させて測定を行いません。この手法は、アジレントの「ライブ ATR イメージング」機能と組み合わせることで可能となります。この機能は、ケミカルコントラストを強調し、ATR 結晶とサンプルが接触する瞬間を的確に観察することができます。また、ATR 結晶とサンプルの密着状態も観察することができます。この手法を用いることで、50 ミクロン幅のポリマーラミネート中の数ミクロン程度の薄い接着層を、時間のかかる前処理を行わずに測定することができます。

はじめに

ポリマーラミネートとはどのようなもので、 何のために使用されるのですか？

ポリマーラミネートとは、複数のフィルムが貼り合せられた積層構造フィルムのことです。積層を構成するポリマー材料は、数ミクロンから数十ミクロンまでのさまざまな厚みがあります。ポリマー材料は、化学的、機械的および耐性（たとえば、耐酸素や耐水分）のような種々の物性をフィルムに与えます。



Agilent Technologies

また、ポリマーラミネートは、ナイロンとポリエチレンのように極性の異なる材料を張り合わせるために、接着剤が使用されます。

接着剤は、中間的な極性あるいは有極性と無極性の両方の層に対して親和力を持った官能基を含んでおり、優れた結合材としての役割を果たします。この接着剤は、厚みが2から10ミクロン程度で、非常に薄い層としてポリマーラミネート中に存在しています。ポリマーラミネートは、さらに複雑な構造となっており、一般的には2層から10層(接着層は含まず)以上の層で構成されています。

ポリマーラミネートは、厚さが50ミクロン以下のものから200ミクロンを超えるものまであり、食品および医薬品で用いられる種々の包装用フィルムなどに使用されています。

ポリマーラミネート分析の課題あるいは要求されることは何ですか？

近年の製造技術の向上によって、より複雑でかつ薄い積層構造のフィルム製造が可能となっています。これに伴い、高度な製品品質管理、トラブルシューティングあるいは競合製品の解析を確実に行うことがさらに困難になっており、分析の課題になっています。

ポリマーラミネートのようなサンプルの分析には、さまざまな手法が用いられており、光学顕微鏡観察や示差走査熱量測定のような熱分析および分光分析などがあります。

特に、フーリエ変換赤外 (FTIR) 顕微鏡は、ポリマーラミネートの分析に最適な装置として認知されています。これは、微小領域の測定が可能で、成分の化学構造に由来する情報が得られることから、各層成分の同定および特性評価に広く一般的に用いられています。

ただし、透過法を用いた顕微 FTIR によるポリマーラミネートの分析では、サンプルの幅に制限があります。一般的に、測定が可能な幅は10から20ミクロン程度となります。

薄くスライスしたポリマーおよび10から20ミクロン幅のポリマーラミネート分析には、いくつかの課題があります。まず、サンプルのスライスには、マイクロームのような専用の切断装置が必要になります。これを使用しても、スライスされたサンプルが巻き上がったり、静電気を帯びたサンプリング治具に貼り付いたりして、取扱いが難しくなります。これらの影響を少なくするため、スライスをする前にサンプル片を樹脂中に埋め込みます(図1)。この前処理では、サンプル中に赤外吸収を持つ他の成分が混入するリスクが生じます。スライス後、もしサンプルが平坦であったならば、赤外を透過する窓材にサンプルを挟み込み、透過法を用いて測定します。この状態で測定を行った場合、サンプルの前面と背面からの内部反射による“干渉縞(フリッジ)”が現れ、正弦波形の歪がスペクトルに重畳します。

透過法による顕微 FTIR 測定は、このような課題と手間のかかる前処理を必要としますが、微小領域のスペクトルを測定するための比較的容易な手法です。しかし、光学顕微鏡に比べ、空間分解能が相対的に低いという課題があります。一般的に、透過法での空間分解能は、10~15ミクロン程度になります。これに対して、マイクロ ATR (attenuated total reflectance) 法は、サンプルの厚みに対する制約を受けることなく測定を行うことが可能となるため、サンプルを薄く切り出す必要がありません。

しかしながら、マイクロ ATR 法は、ATR 結晶とサンプルを密着させる必要があるため、いくつかの前処理を行う必要があります。重要な前処理の一つとして、測定領域全面を確実に密着させることができるように、サンプル表面を平坦かつ滑らかにすることが必要となります。さらに、極めて薄い層の検出について最も重要なこととして、マイクロ ATR 法の空間分解能が透過法に比べて4倍向上することがあげられます。

ATR 結晶とサンプルを完全に密着させるには、かなりの圧力を加えなければなりません。多くのマイクロ ATR イメージングシステムは、最適な圧力レベルの初期設定が必要な精度の低い圧力センサーを用いて、接触状態を確認する間接的な方法に頼っています。また、接触の瞬間および密着状態を直接観察することができず、確実に密着させるために高い圧力を加える必要があります。

固いサンプルの測定では、高い圧力を加えて測定を行なうことが問題となることはありません。しかし、50~200 ミクロン幅のサンプルに対しては、わずかな圧力であってもサンプルの歪みや変形の原因となり、測定領域全面を完全に密着させることができなくなります。

それゆえ、ATR 結晶によって加えられた圧力による歪みや弱く薄いサンプルの変形を防ぐために、サンプルを保持する必要があります。その方法として、サンプルを樹脂中に埋め込み、断面を出した後その表面を研磨することがあります。(図 1)

樹脂中への埋め込みは、通常、以下の手順で行われていますが、時間 (12 時間以上) と手間のかかる作業です。

1. サンプル片を切り出し、これを保持クリップに挟んで保持をします。
2. サンプルとクランプを容器の中に置き、サンプルが十分覆われるまで樹脂を注ぎ込みます。
3. 一晩程度の時間をかけて樹脂を硬化させ、硬化した樹脂ブロックを容器から取り出します。
4. 樹脂の上部を切断して、サンプルの断面を露出させます。
5. 切断した面を 30 から 1 ミクロンの研磨用ペーパーで研磨します。

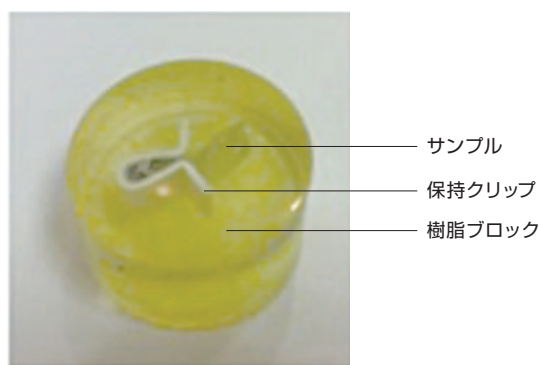


図 1. クリップで保持され、樹脂中に埋め込まれたポリマーフィルムの例

樹脂ブロックの切断や研磨をすることは、サンプル表面を樹脂と研磨材で汚染する要因となります。これにより、測定結果として得られるスペクトルとイメージの解釈を難しくするリスクが生じます。

前処理の後、樹脂中に埋め込まれたサンプルをマイクロ ATR に接触させ、圧力を加えます。加えられた圧力が低い場合であっても、サンプル表面にくぼみが生じることがあります。そのため、同じサンプルを用いて他の分析手法を行うことができなくなる可能性があります。それゆえ、これは破壊的な手法とみなされます。

圧力をかけないマイクロ ATR イメージングの新しいアプローチ

アジレントは、このような手間のかかる前処理を行わずに測定が可能となる新しい手法を開発しました。この手法では、弱く薄いサンプルをそのまま測定することができます。この新しいアプローチは、アジレント FTIR イメージングシステムの赤外検出器に、二次元 (2-D) のデータを同時に取得することができるフォーカル・プレーン・アレイ (FPA[®]) を搭載することによって可能となります。

さらに、一番重要で他に類を見ない機能として、強調されたケミカルコントラストを表示できる「ライブ ATR イメージング」があります。この機能は、ATR 結晶とサンプルが接触した瞬間や密着の状態を観察して、必要十分な最低限の圧力が加っていることを確認することができます。

二次元データを取得するために、測定領域を横切ってスキャンしなければならないリニアアレイ検出器とは異なり、FPA 検出器は一定の測定領域を細かく細分化した全ての二次元データを同時に取得する「リアルタイム」イメージングを備えています。このリアルタイム・イメージングにより、測定を実行する前に ATR 結晶とサンプルの密着状態を視覚的に確認することが可能になります。

しかしながら、FPA 検出器だけでは、ATR 結晶とサンプルが接触する瞬間を確認するために必要なコントラストを得ることができません。この課題を克服するため、アジレントは他に類を見ない「ライブ ATR イメージング」を開発しました。これによって、リアルタイムイメージのケミカルコントラストを大幅に強調することが可能になります。したがって、ATR 結晶とサンプルが接触する瞬間を確認することができ、圧力の増加に伴う密着状態の変化の様子も視覚的に観察することができます。

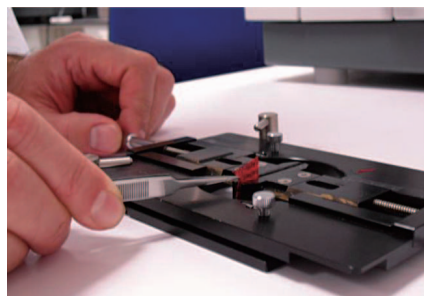
また、この密着状態 (例えば、全測定領域にわたってサンプルが完全に密着しているか) の観察は、リアルタイムで実行されます。ATR 結晶とサンプルが接触した瞬間は、必要最低限の極めて低い圧力が加わっている状態となります。この状態の圧力を弱く薄いサンプルの断面に加えることができ、その状態を視覚的に確認をすることができれば、サンプルを樹脂中に埋め込んで保持をする必要がなくなります。

「ライブ ATR イメージング」を用いたサンプル測定

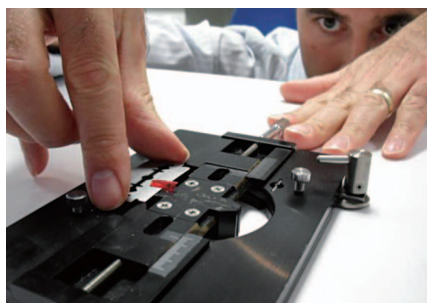
ここでは、実際に「ライブ ATR イメージング」を用いてポリマーラミネート (ソーセージの包装フィルム) サンプルを測定するための手順について紹介します。測定をするための前処理は図 2 に示す簡単な 5 つのステップで完了します。これにより、樹脂への埋め込み、切断および研磨に必要な数時間の作業を行う必要がなくなります。



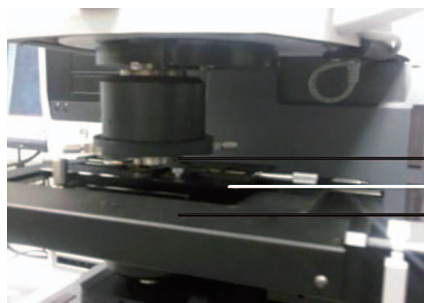
ステップ 1. サンプル片を切り出します



ステップ 2. サンプルをマイクロバイスに挟んで保持します

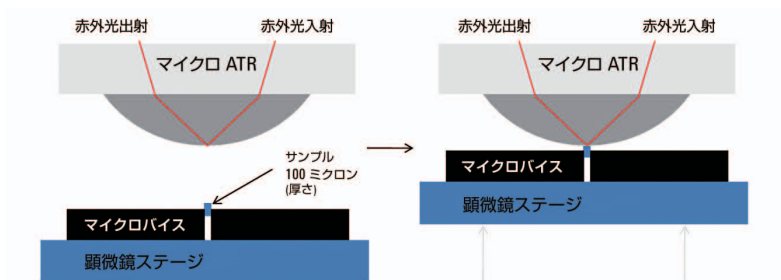


ステップ 3. かみそりですンプル断面を切断します



ステップ 4. マイクロバイスを顕微鏡へ設置します

マイクロ ATR
マイクロバイス
顕微鏡ステージ



ステップ 5. ステージを上げて ATR 結晶とサンプルを接触させます

図 2. 簡単な 5 つのステップ – サンプル片の切り出しから ATR 結晶とサンプルの接触まで – 強調されたケミカルコントラストを表示できる「ライブ ATR イメージング」を用いることで、ポリマーラミネートのサンプル測定を数分で行うことができます。

注: マイクロ ATR とサンプルは、異なる縮尺で図示しています。

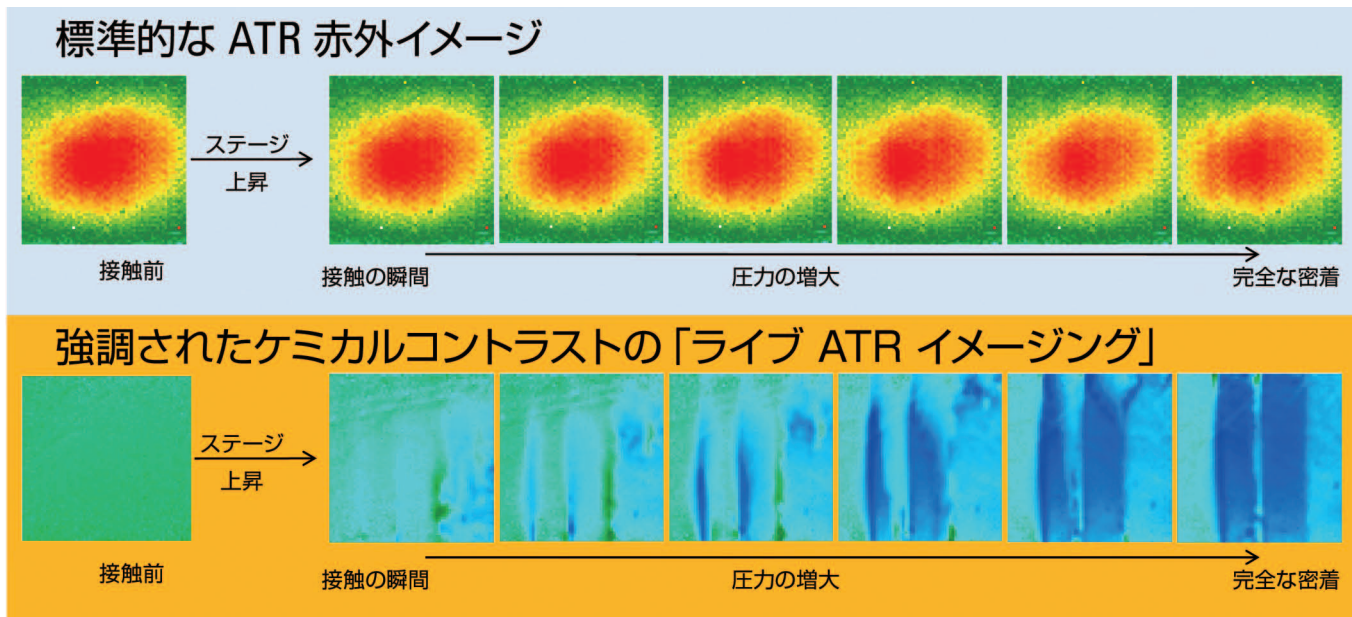


図 3. 標準的な ATR 赤外イメージと強調されたケミカルコントラストによるアジレントの「ライブ ATR イメージング」の比較 - 「ライブ ATR イメージング」では、あきらかに ATR 結晶とサンプルが接触した瞬間を捉えており、圧力の増加に伴いサンプル全面が密着していく様子を、測定前にリアルタイムで観察できます

図 3 は、強調されたケミカルコントラストによるアジレントの「ライブ ATR イメージング」と標準的な ATR 赤外イメージを並べて比較しています。

上段の連続したイメージを見ると、すべての標準的な ATR 赤外イメージは明瞭な変化が表れておらず、ATR 結晶とサンプルがいつ接触したのかを判断することが不可能です。また、圧力の増加にともなう密着状態の確認も行うことができません。

一方、下段の連続したイメージで示す、ケミカルコントラストを強調した「ライブ ATR イメージング」では、ATR 結晶とサンプルが接触した瞬間をリアルタイムに観察することができます。リアルタイムで観察することによって、サンプルに過大な圧力を加える必要がなくなります。したがって、切り出した極薄のポリマーラミネートの断面を直接測定することができます。この方法では、50 ミクロン以下の極めて薄いサンプルであっても樹脂に埋め込む必要はありません。

結果

「ライブ ATR イメージング」機能の有用性を検証するために、ソーセージの包装フィルム (フィルム全体が 55 ミクロン幅以下) の分析を行いました。

この分析に用いたシステムと測定条件は、以下の通りです。

FTIR 本体	Agilent Cary 670 FTIR
FTIR 顕微鏡	Agilent Cary 620 FTIR
フォーカルプレーンアレイ*	64 x 64 MCT
スペクトル分解能	4 cm ⁻¹
スキャン回数	64 (2 分)
空間分解能	1.1 ミクロン (ピクセルサイズ)
測定モード	マイクロ ATR (Ge)
サンプル	ソーセージ包装フィルム

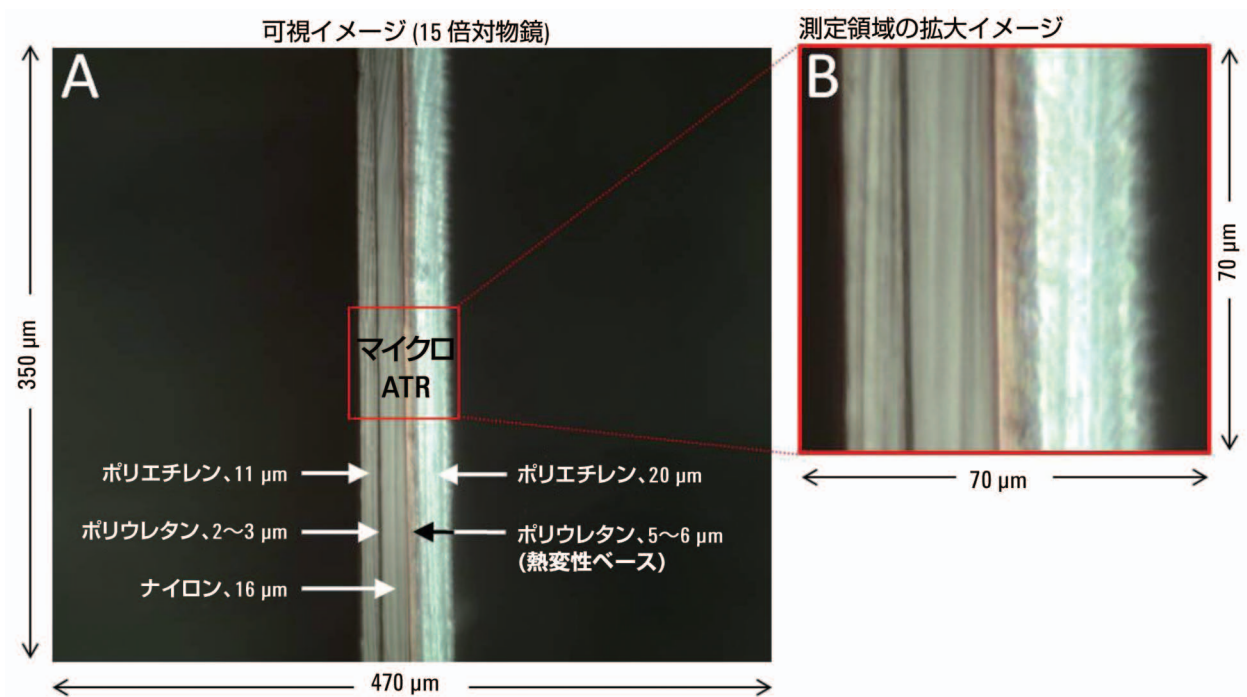


図 4. 可視イメージ: A – 顕微鏡の全視野、各層の成分とおおよその厚みを注記、B – マイクロ ATR イメージングによる測定領域を拡大した可視イメージ

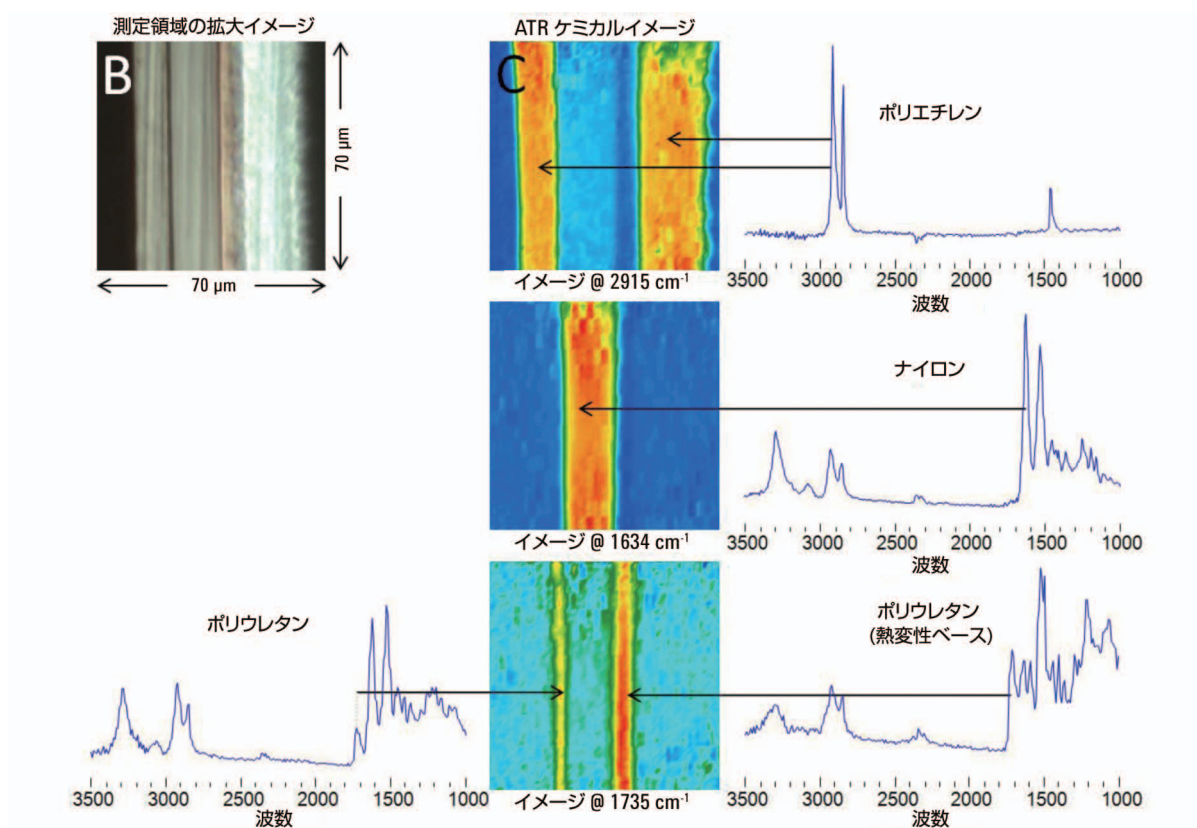


図 5. 検出された各層のスペクトルと ATR ケミカルイメージ: B – 上記の図 4 に対応、C – 各層成分の特徴的なピーク強度を基に構築した 3 つの ATR ケミカルイメージと矢印で示す各層の代表的なスペクトル。注: スペクトルは全て吸光度スペクトルで、図を明瞭にするため軸を省いて表示

内蔵 CCD カメラあるいは接眼鏡筒からの目視観察 (図 4) によって、サンプル全体が 5 つの層によって構成されているポリマーラミネートであることが分かります。

図 5 に得られた各層の ATR ケミカルイメージとスペクトルを示します。この結果より、サンプルは 3 つのポリマー層 (11 ミクロンと 20 ミクロン幅のポリエチレン層および 16 ミクロン幅のナイロン層) で構成されていることが分かります。さらに、各層の間に存在する 2 つの接着層 (2~3 ミクロン幅のポリウレタン層と 5~6 ミクロン幅の熱変性ポリウレタン層) も検出されており、それぞれが物性の異なるポリウレタン接着剤であることが分かります。

この測定結果より、アジレントの FPA 検出器を用いたマイクロ ATR イメージングは、数ミクロン幅の薄い層を測定できます。また、この測定手法は、他のマイクロ ATR イメージングシステムでは行うことができません。

要約

アジレントの Cary 620 FTIR ケミカルイメージングシステムを用いてポリマーラミネートを分析には、次の 2 つのメリットがあります。

1. 極めて薄いサンプルを樹脂中に埋め込まずに分析が可能

マイクロ ATR イメージングに「ライブ ATR イメージング」を組み合わせることで、50 ミクロン幅あるいはそれ以下の極めて薄いフィルムを直接測定することができます。この測定では、サンプル片を樹脂中に埋め込むといった手間のかかる前処理を行う必要がなくなります。したがって、樹脂の硬化や樹脂ブロックの切断、測定面の研磨をする時間で、同一サンプルの複数エリアあるいは複数のサンプルの測定を行うことができます。これにより、測定効率が飛躍的に向上します。

2. 他の追従を許さない空間分解能

FPA 検出器を搭載したアジレントのマイクロ ATR イメージングは、ピクセルサイズが 1.1 ミクロンと極めて小さく、幅 2 ミクロンの極薄接着層を測定することができます。この空間分解能によって、極めて複雑で難しいサンプルの分析に役立つ、詳細な化学情報を得ることができます。

イメージング検出器 (FPA : フォーカルプレーンアレイ検出器) は、米国国務省の定める International Traffic in Arms Regulations, 22 CFR 120-130 (ITAR : 武器国際輸送に関する規制) の規制対象製品の一つです。FPA 検出器の輸出入、移設、廃棄等を行う場合は、米国国務省の許可が必要となります。詳細は担当営業までお問い合わせください。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

www.agilent.com/chem/jp

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2011

Published April 1, 2011

5990-7999JAJP



Agilent Technologies