

C イメージングアナライザーを用いた有機材料の評価技術

近年、特定の領域内で、分子レベルでの成分の分布状態を確認するイメージング分析(分布解析)に対する要望が高まっている。

従来は、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 分析などの元素レベルでの情報を確認する手法が主な手段であり、有機成分の分布を確認することはできなかった。有機成分の構造を確認するには、各種官能基を検出することができるFT-IR (フーリエ変換型赤外分光分析) が有効な方法である。しかし、従来のFT-IRは、指定したポイントに対して分析範囲内を平均したデータのみをえるスポット分析であり、有機成分の分布を確認することは困難であった。

今回導入したイメージングアナライザー(パーキンエルマー社製Spectrum Spotlight 400)は、FT-IRによる有機材料の分子レベルでの分布解析が可能である。当装置の導入により、有機材料に関して多くの情報がえられるようになった。

本稿では、このイメージングアナライザーの特長を活かした有機材料の測定事例を紹介する。



技術本部
応用化学事業部
評価分析部 化学分析室
足立 涼子



技術本部
応用化学事業部
評価分析部 化学分析室
大西 美和子

C-1 原理

FT-IRは、試料に赤外線を照射し、分子骨格の振動に対応するエネルギーの吸収を測定する手法である。照射する赤外線は、波長 $2.5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ (波数 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$)の中赤外域のものである。有機材料を構成する官能基は、それぞれほぼ固有の吸収スペクトルを与えるので、吸収波数から試料の定性分析ができる*1)。有機成分に関してえられる情報量が多く、有機材料の構造を評価するために不可欠な分析法となっている。

イメージングアナライザーは、指定の範囲について、細かい区画(ピクセル)に分け、それぞれの区画について赤外吸収スペクトルを測定するIRイメージング分析装置である。えられたデータについて特定の官能基に対応する吸収ピークに注目し、ピーク強度分布を算出することで、官能基の分布、すなわち、分子レベルでの成分分布を解析することができる。

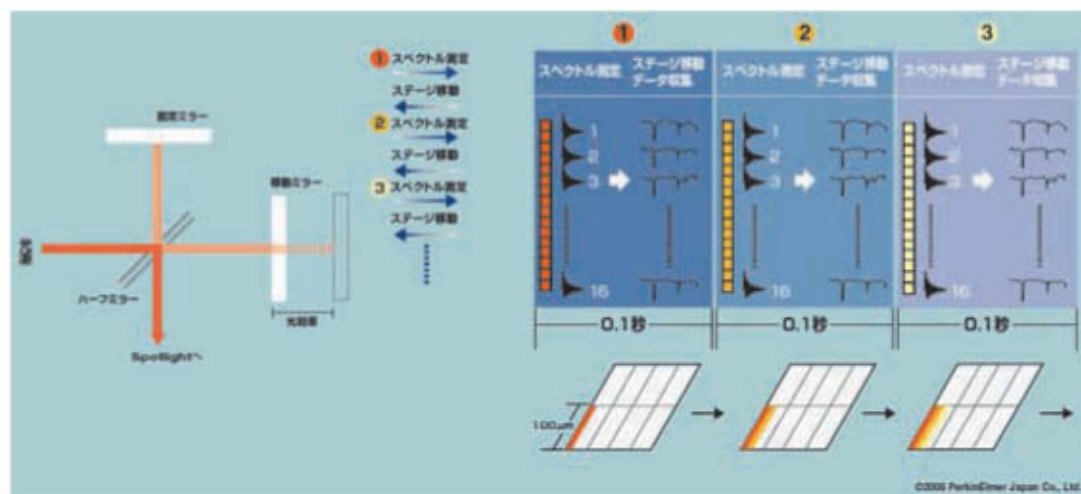
今回導入した装置(写真1)の測定システムを第2図に示す。本装置の特長は下記の3点である。

- ①検出素子(1ピクセルにあたる)を同一面に16個並列した検出器を走査することでイメージを構築することができる。
- ②スペクトル測定と並行してステージが移動するため、イメージの構築を高速で行うことができる*3)。
- ③ピクセルサイズが最小で $1.56\mu\text{m}\times 1.56\mu\text{m}$ と微小であり、空間分解能が高い。

写真1 イメージングアナライザー



第2図 測定システム*2)



参考文献

*1) 庄野利之ほか:入門機器分析化学,(1988),p.33,三共出版

*2) 2008年2月パーキンエルマー資料

*3) パーキンエルマー Spotlight シリーズ カタログ

C-2 装置仕様

装置の主な仕様を第1表に示す。なお、IRイメージング分析では、以下の3通りの測定方法が可能である(第3図)。測定試料の形状によって適切なものを選んで測定を行う。

第1表 Spectrum Spotlight 400の主な仕様

	透過法、正反射法	ATR法
測定波数範囲	4000~650cm ⁻¹	4000~680cm ⁻¹
イメージング エリアサイズ	最大50mm×50mm	最大400μm×400μm (長方形の場合は 100μm×500μm)
イメージ ピクセルサイズ	・6.25μm×6.25μm ・25μm×25μm ・50μm×50μm	・1.56μm×1.56μm ・6.25μm×6.25μm

①正反射法：試料に赤外線を照射し、試料から反射した光を検出する方法。

・金属上の有機物(塗膜や付着物など)の分析に有効である。なお、有効なスペクトルを与えるためには、金属上の有機物の厚さが0.1μm~数十μm程度である必要がある。

②透過法：試料に赤外線を照射し、試料を透過した光を検出する方法。

・薄膜状試料、シリコンウエハ(赤外線を透過するもの)上の有機物などの分析に有効である。

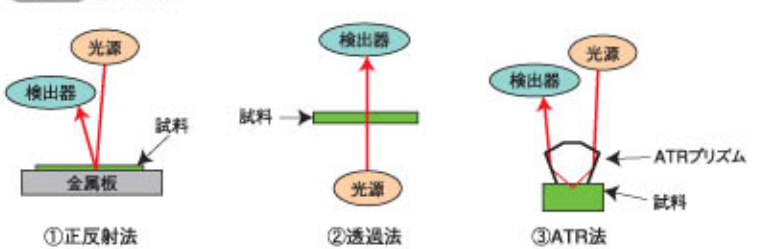
なお、①と同様に、分析対象の有機物の厚さが0.1μm~数十μm程度である必要がある。

③ATR(Attenuated Total Reflection)法：試料にゲルマニウムプリズムを密着させ、プリズムを通して試料に赤外線を照射し、プリズムと試料の界面で全反射した光を検出する方法(赤外線は全反射時に、プリズムと接している試料面の数μmの深さまで到達する)。

・①、②と異なり、試料の厚さによらず試料の表面を分析することができるため、有機材料全般の表面、および断面分析などに有効である(ただし、分析面が完全に平面である必要がある)。

以下に測定事例の一部を紹介する。

第3図 測定方法



C-3 測定事例

測定事例1——①正反射法による アルミ板上有機物試料の測定

アルミ板上に粘着剤が付着している試料(第4図)について、IRイメージング分析を行った。

なお、同じ試料のEPMAマッピング分析の結果、検出された元素の分布を第5図(a)~(c)に示す。EPMA分析では、C、S、Naが検出された。Cが検出されていることから、有機物である可能性が高いが、構造を確認することはできない。

一方、試料のIRイメージング分析によってえられた赤外吸収スペクトルを1つずつ確認すると、

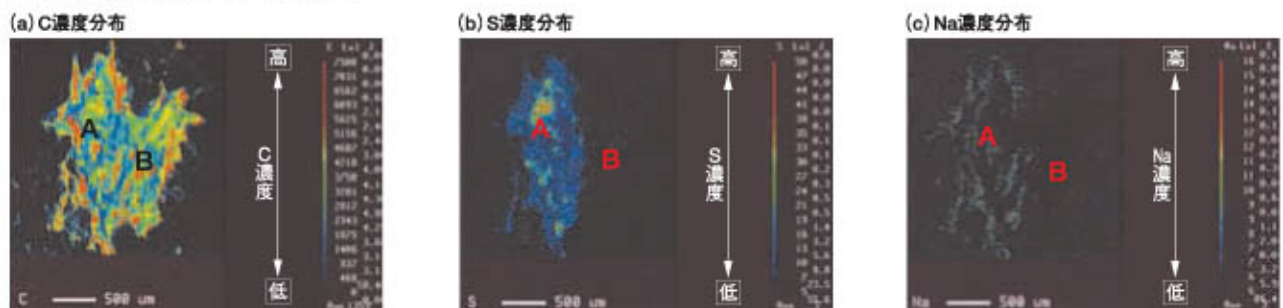
SEM像中A点付近ではアクリル樹脂(第6図(b))、B点付近ではイソプレンゴム(第6図(c))が検出された。A、B点でのスペクトルを第6図(a)に示す。

それぞれの成分について、特徴的な吸収ピーク(第6図(a))：アクリル樹脂のC=O

第4図
粘着剤のSEM写真



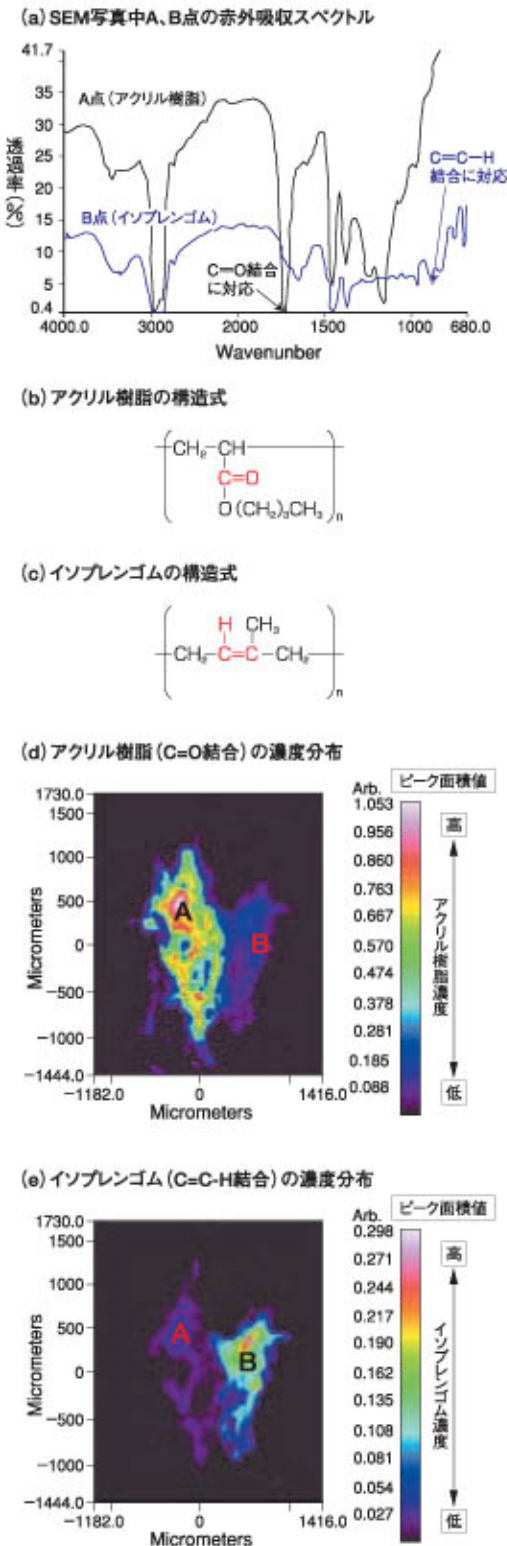
第5図 粘着剤のEPMAマッピング分析結果



結合、イソプレングムのC=C-H結合による吸収)の吸収強度分布のイメージを作成した。結果を第6図(d)、(e)に示す。

この図では、試料中のアクリル樹脂とイソプレングムの分別ができ、また各成分の濃度分布状態を一目瞭然に確認することができる。このようにIRイメージング分析は、元素分析や可視観察のみでは確認できないような、有機物の構造に注目した分析において非常に有効な手法であるといえる。

第6図 粘着剤のIRイメージング結果

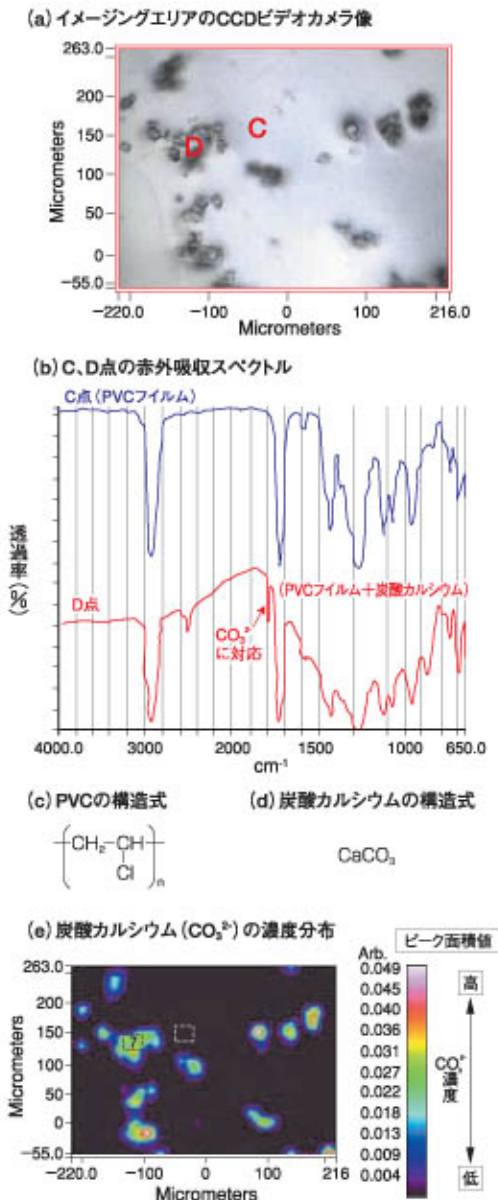


測定事例2 — ②透過法によるフィルム試料の測定

PVC (ポリ塩化ビニル) フィルム中に炭酸カルシウム粒が分散した試料について、フィルム中の任意の箇所について、IRイメージング分析を行った。

第7図(a)のC、D点での赤外吸収スペクトルを第7図(b)に示す。D点付近では、塩ビフィルム(第7図(c))の吸収に加えて炭酸カルシウム(第7図(d))由来の吸収ピークがみられる。そのうちの1つの吸収ピーク(第7図(b))に注目し、吸収強度分布のイメージを作成した。結果を第7図(e)に示す。このイメージ図はCCDビデオカメラ像で見られる炭酸カルシウム粒の分散状態と一致している。このようにIRイメージング分析では、混合物中の特定成分(有機物、および一部の無機物)の分布状態を一目瞭然に確認することができる。

第7図 PVCフィルムのIRイメージング結果



測定事例3—③ATR法による樹脂板断面の測定

熱劣化したCFRP（炭素繊維強化樹脂）板（厚さ約3mm）の断面のIRイメージング分析を行った（測定領域はCFRP板表面から、深さ方向に500 μ mの範囲）。なお、試料はマイクロームにより切断したものである。

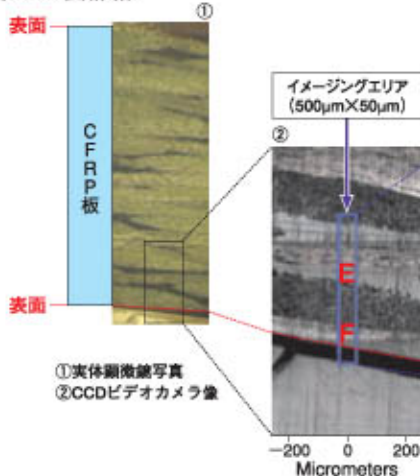
第8図（a）のE、F点での赤外吸収スペクトルを第8図（b）に示す。えられたスペクトルより、CFRP板の材質はエポキシ樹脂（第8図（d））であることが確認された。さらに、表面付近（F点）と内部（E点）のスペクトルを比較すると、表面付近では、C=O結合による吸収ピークが出現していることがわかる。C=O結合は有機物の酸化によって生成する（第8図（e））ことから、有機材料の酸化劣化状態を示す指標の1つとなる。

そこで、エポキシ樹脂中のC=O結合の濃度分布イメージを作成した。なお、エポキシ樹脂中のC=O濃度を計算するため、基準としてエポキシ樹脂中の芳香環による吸収ピーク（第8図（b））を使用し、エポキシ樹脂中の芳香環のピーク強度に対するC=O結合のピーク強度の割合を求めた。結果を第8図（c）に示す。この図より、エポキシ樹脂中のC=O結合の濃度は、表面から約70 μ mの深さまでがとくに高いことが確認できる。このことは、表面から約70 μ mの深さまで酸化などによる構造変化が起こっていることを示唆している。

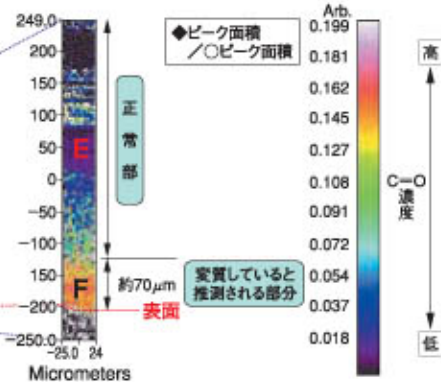
このように、構造変化によって生成したと考えられる吸収ピークに注目することにより、構造変化が起こっている範囲（深さ）を可視的に示すことができ、樹脂の劣化状態の評価に用いることができる。

第8図 CFRP板断面のIRイメージング結果

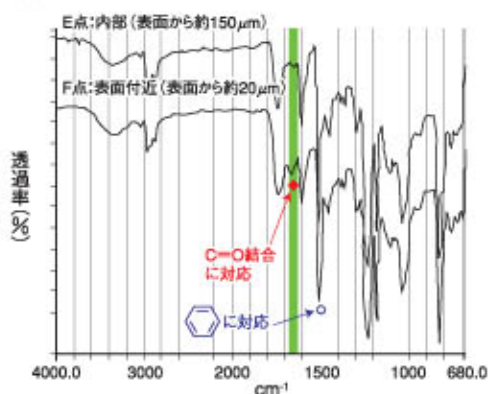
(a) CFRP板断面像



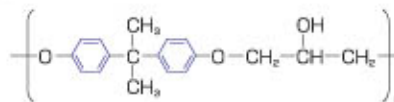
(c) C=O結合の濃度分布



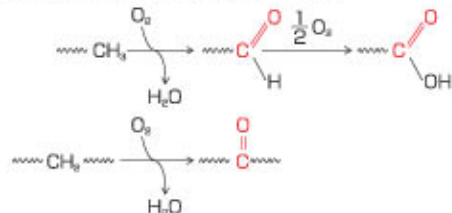
(b) E、F点の赤外吸収スペクトル



(d) エポキシ樹脂の構造式



(e) 有機物の酸化によるC=O結合生成の例



本稿では、イメージングアナライザーを用いた有機材料の測定事例を紹介した。

今後、有機材料の表面方向、および断面方向の成分分布について、わかりやすいイメージ図を作成し、お客さまの問題解決に役立てていきたい。

なお、わかりやすいイメージ図を作成するためには、強度分布に用いる吸収ピークの選定を適正

に行う必要がある。お客さまの要望を確実に理解した上で、適正なピーク選定を行うよう心がけたい。

また、エレクトロニクス分野においても、電子部品の接点不良、ウエハの表面汚染などの問題に対して、有機成分の分布解析という点から解決に貢献していきたい。