

FT-IR-ATR 法による表面分析

岩 本 令 吉*

1. は じ め に

ATR 法では2つの物質の界面で光の全反射に伴って起こる現象が利用されるが、吸収スペクトルの新しい測定法として1960年代の当初に Harrick¹⁾ 及び Fahrenfort²⁾ らによって独立に開発された。ATR 法の特徴は Harrick の著書に詳細に解説されている³⁾。ATR 法では厚さ0.1から数ミクロンの表面層を下地層から分離して測定することができる。この特長のために開発後間もないころから表面測定などに利用されてきた。しかしながら、従来の分散型分光計、特に普及型分光計では測定精度が充分でなく、良質の ATR スペクトルの測定が容易でなかったために、ATR 法の持つ表面測定法としての能力が充分に発揮されるには至っていなかった。

1970年代の後半に FT-IR 分光計が市販されるようになったが、この分光計は測光精度及び波数精度に優れている上に、スペクトル処理機能を備えている。このため、測定精度の高い ATR スペクトルに差スペクトル法を応用することにより、FT-IR-ATR 法のさらに高度な表面分析への応用が可能になった。それと同時に、最近の表面処理技術の発達によって材料の表面分析の必要性が高まったために、FT-IR-ATR 法が見直されることになった。

筆者らは ATR 法と同じく光の全反射を利用した全反射ラマン法を開発し、これを高度な表面分析に利用できることを明らかにした⁴⁾。その後、全反射ラマン法での経験をもとに FT-IR-ATR 法のより高度な表面分析への応用について研究してきた。その結果、全反射の際の光の挙動について充分考察したうえで、差スペクトル法を利用すれば FT-IR-ATR 法が精密な表面分析に応用できることが明らかになってきた。ここでは、ATR 法が見直される元となった FT-IR 分光計についてその特徴を概説し、ATR 法の表面測定法としての能力とその高分子表面分析への若干の応用例について述べる。

2. FT-IR 分光計

FT-IR 分光法及びその高分子への応用研究については単行本⁵⁾及び綜説⁶⁾が出されている。ここでは分散型分光計と FT-IR 分光計の使用上の特徴をユーザーの立場で比較するにとどめる。

分散型赤外分光計では回折格子、フィルター及びスリットを用いて分光する。これに対して FT-IR 分光計では光の分散現象を利用してハード的に分光することはせず、波長に対する強度分布に関する情報をマイケルソン干渉計などにより「干渉光」としていったん記録する。次に、この「干渉光」をフーリエ変換することによって「ソフト的」に「分光」して、赤外光強度の波長分布すなわちスペクトルを得る。これは基本的にはシングルビームスペクトルであるため、ブランクに対する比を取ることによって試料の吸収スペクトルを得る。

FT-IR 分光計は分散型分光計に比較して、

- (1) 全波数域を同時に、しかも短時間(分解能 4 cm^{-1} 、1 回スキャンで約0.5秒)で測定できる。また、必要に応じて積算し、S/N 比を改善できる。
- (2) スリットを使用せず、試料の吸収についての情報を含む光を分析に有効に利用できる。
- (3) 分光計内に He-Ne レーザを内蔵しており、波長の基準を持つため、波数精度の高い(0.01 cm^{-1})測



* 大阪工業技術試験所 (〒563 大阪府池田市緑ヶ丘1-8-31) 第2部高分子物性研究室長。昭和36年高知大学文理学部卒業。40年大阪大学院博士課程中退。40年大阪大学理学部助手。42年大阪工業技術試験所研究員。X線回折、ラマン分光及び赤外分光による構造及び物性の研究に従事。57年より現職。

(3) 定ができる

(4) 差スペクトルなど分析に有効なスペクトル処理機能を持っている

などの特長がある。

実際上はFT-IR分光計と分散型分光計の間でユーザーの立場でどれ程の性能的な違いがあるだろうか。この点を明らかにするため、対応する条件下で両分光計を比較した例を述べよう⁷⁾。用いた機種はPerkin Elmer 325型分散型赤外分光計及びDigilab FTS-14型(検出器TGS)FT-IR分光計である。性能比較に当たっては(1)測定時間、(2)分解能及び(3)波数域を対応させ、分散型分光計に対するFT-IR分光計のS/N比の相対比すなわちRFM(Relative Figure of Merit)で表した。500~4,000 cm^{-1} 波数域でのRFMは図1のようになる。分解能の向上と共にRFMは増大する。一般に液体及び固体では分解能4又は2 cm^{-1} の測定で充分であるので、通常はFT-IR分光計が分散型分光計に比較してS/Nで最高約20倍まで有利ということになる。ただし、3,300 cm^{-1} 以上の高波数域と700 cm^{-1} 以下の低波数域ではFT-IR分光計の有利さはほとんどない。この報告以後、分散型分光計及びFT-IR分光計共に新しい機種が出ているが、性能的な違いはほぼ以上の結果に代表されると考えることができるであろう。

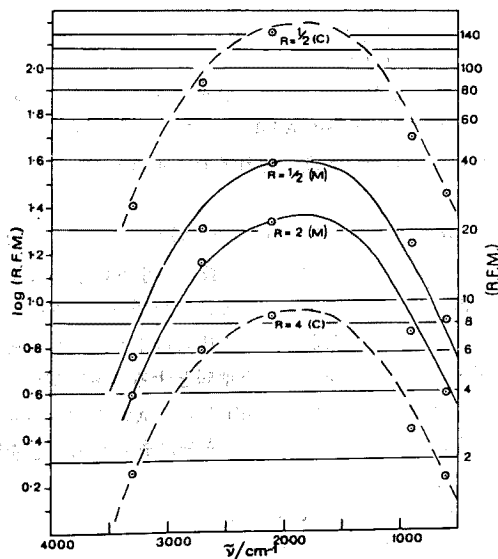


図1 FT-IR分光計と分散型分光計のRFMの比較, R: 分解能, $\text{RFM} = (\text{S/N})_{\text{FT-IR}} / (\text{S/N})_{\text{分散型}}$ (文献7)

3. ATR法のスペクトル測定原理

図2のように屈折率の異なる2つの透明な物質1及び2[屈折率 n_1 及び $n_2(n_1 > n_2)$]の界面に屈折率のより大きい物質側から光が入射するとき、入射角 θ が臨界角 $\theta_c[\sin^{-1}(n_2/n_1)]$ より大きければ光はこの界面で全反射する⁸⁾。この際、界面の物質2側には界面からの距離と共に指数関数的に減衰するエバネッセント波(Evanescent Wave)が生ずる⁹⁾。図3にエバネッセント波の減衰挙動を示す。物質2中における界面からの距離を z とすれば、エバネッセント波の振幅 E は

$$E = E_0 \exp(-z/d_p) \quad (1)$$

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

の式で表される。ここで、 E_0 は単位振幅の入射光に対するエバネッセント波の界面における振幅であり、 n_1 、 n_2 及び θ の関数であって、 d_p はエバネッセント波が界面での振幅に対して $1/e$ に減衰する界面からの深さであり、入り込み深さ(Penetration Depth)と呼ばれる。 λ は赤外光の真空中における波長である。通常 d_p はほぼ10分の1波長程度である。

物質2が透明なとき、すなわち吸光係数 $k=0$ のときには、図4に示すように θ_c 以上では全反射が起こるが、 $k \neq 0$ のときには物質2によるエバネッセント波の吸収のために、全反射からの減光(Attenuation)が起こる¹⁰⁾。その減光の程度は k の値が大きいくれ増大する。

ATR法の名称は減光を受けた全反射光(Attenuated Total Reflection)を記録して物質2の吸収スペクトルを測定することによって由来する[屈折率のより大きい物質側からより小さい物質側に光が入射するときの光の反射現象

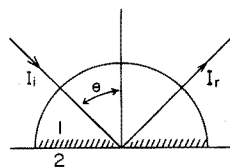


図2 ATR法の測定原理

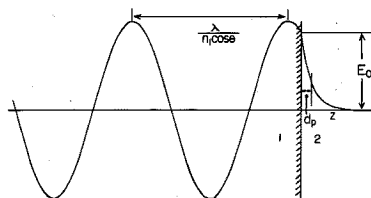


図3 エバネッセント波の減衰挙動

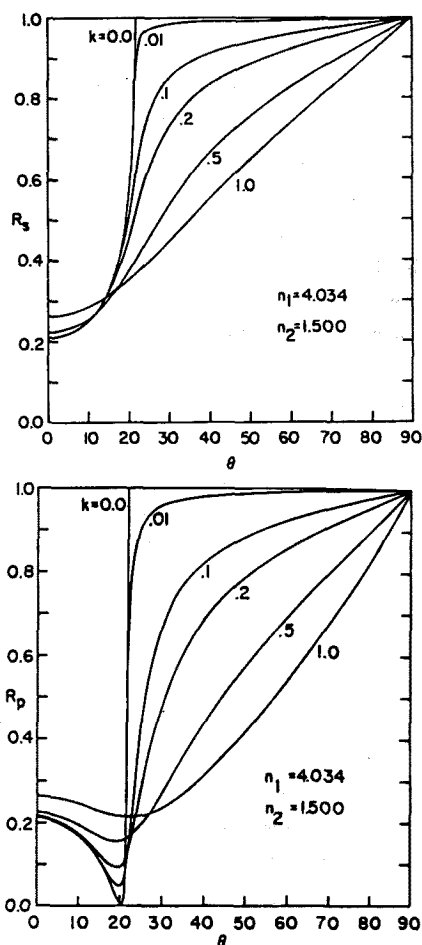


図4 反射率挙動の吸光係数 α 依存性 R_s : 垂直偏光に対する反射率, R_p : 平行偏光に対する反射率 (文献10)

を内部反射 (Internal Reflection) と呼ぶが, ATR 法は内部反射を利用した分光法であるため, ATR 法の代りに Internal Reflection Spectroscopy 又は IRS という名称も用いられる。

ATR 法では物質 1 が内部反射エレメント (Internal Reflection Element, IRE) と呼ばれる。IRE は屈折率が大きく, 赤外域に吸収のない材質でなければならない。これには KRS-5 (屈折率 2.4), ZnSe (2.4), Si (3.5), Ge (4.0) などが用いられる。物質 2 が測定対象試料に相当する。

図 2 において, IRE に試料の接触していない場合の反射光の強度を I_0 , 試料が接触している場合の反射光の強度を I_t とすると, 反射率 R は

$$R = I_t / I_0 = 1 - a \quad (3)$$

で表される。式 (3) で a は試料の吸収によって起こるエバネッセント波のエネルギー損失分である。 a が小さいとき ATR スペクトルにおける吸光度は,

$$A = -\ln R \approx a \quad (4)$$

で表される。Harrick によれば透過スペクトルにおける単位厚さ当たりの吸光係数を α とすると, α が小さく, 試料が十分厚ければ,

$$a = \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^\infty E^2 dz \quad (5)$$

$$= \frac{n_2 E_0^2 \alpha}{n_1 \cos \theta} \frac{dp}{2} \quad (6)$$

で与えられる⁹⁾。

透過スペクトルでは吸収バンドの単位厚さ当たりの吸光度は試料に固有な値である。しかし, ATR スペクトルでは式 (6) から明かなように, 吸光度は α 以外に, n_1 , n_2 及び θ に依存し, スペクトルの特徴が測定条件によって微妙に変化する。

4. ATR 法で測定する表面層厚さ

いま, 界面から $z=t$ までの厚さの表面層の a への寄与分 $a(t)$ とすると, これは

$$a(t) = \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^t E^2 dz \quad (7)$$

$$= \frac{n_2 E_0^2 \alpha}{n_1 \cos \theta} \frac{d_p}{2} [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (8)$$

である¹¹⁾。したがって, d_p に比較して十分に厚い (∞) 試料と t 厚さの試料の ATR スペクトルにおける対応する吸収バンドの吸光度, それぞれ, $A(\infty)$ と $A(t)$ との間には

$$A(t) = A(\infty) [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (9)$$

の関係がある。式 (9) は吸光係数 α が小さいとの仮定の下に得られた関係であり, 実際の試料でどれほど成立するものか明らかでなかった。太田らはポリスチレンを表面層とし, ポリウレタンを下地層とする二重層試料についての ATR スペクトルの測定から, 通常の強度の吸収バンドについて式 (9) の関係が十分に成立することを明らかにした¹¹⁾。

式 (9) の関係は ATR 法で測定する表面層厚さを決定するときに有効な, 大変重要な関係式である。 $A(\infty)$ が既知のとき, 任意の厚さの表面層を持つ試料について得た ATR スペクトルにおける吸光度 $A(t)$ から, 表面層厚さ t は

$$t = -\frac{d_p}{2} \ln \left[1 - \frac{A(t)}{A(\infty)} \right] \quad (10)$$

の関係から求められる¹¹⁾。

また、厚さ t の表面層の $A(\infty)$ に対する寄与率は次式から求められる¹¹⁾。

$$\begin{aligned} c(t/d_p) &= A(t)/A(\infty) \\ &= 1 - \exp(-2t/d_p) \end{aligned} \quad (11)$$

この関係は図5の曲線で表わされるが、 $t/d_p = 1/2, 1.0, 2.0$ 及び 3.0 に対して、それぞれ、 $C(t/d_p) = 0.632, 0.864, 0.982$ 及び 0.998 である。すなわち、 $t = 2d_p$ よりも厚い層は ATR スペクトルの吸光度にはほとんど寄与しない。

従来、ATR 法で測定する層厚の厚さには d_p が用いられてきた。 d_p 厚さの表面層の全吸光度 $A(\infty)$ に対する寄与は86%である。このうち、 $z = 0 \sim d_p/2$ の $d_p/2$ 厚さの表面層が63%の寄与を持つものに対して、 $z = d_p/2 \sim d_p$ の同じ $d_p/2$ 厚さの層の寄与は23%であり、前者の約3分の1である。すなわち、ATR スペクトルでは $d_p/2$ 厚さの表面層についての情報が最も密に集積されている。このことから、筆者らは ATR 法で測定する表面層厚さとして $d_p/2$ を用いることを提案している¹¹⁾。

試料の屈折率(n_2)を1.5とすると、いろいろな測定条件に対する $d_p/2\lambda$ は表1のようになる。例えば、KRS-5 又は ZnSe の IRE の場合、 $\theta = 45^\circ$ の測定では

$$d_p/2 = 0.10 \lambda$$

であり、Ge の IRE の場合、 $\theta = 45^\circ$ の測定では

$$d_p/2 = 0.033 \lambda$$

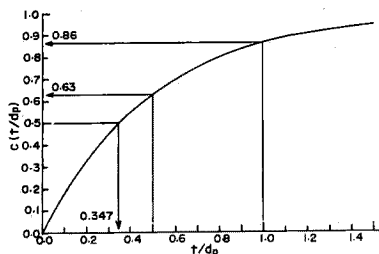


図5 表面層厚さと吸光度への寄与率 (文献14)

表1 種々の測定条件における $d_p/2\lambda$ 値

IRE	n_1	$\theta_c(^{\circ})$ ($n_2 = 1.5$)	$d_p/2\lambda(n_2 = 1.5)$		
			30°	45°	60°
KRS-5	2.4	38.7	—	0.10	0.055
ZnSe	2.4	38.7	—	0.10	0.055
Si	3.5	24.5	0.090	0.040	0.030
Ge	4.0	22.0	0.060	0.033	0.025

である。

5. 実効厚さ

透過法による測定では吸光度は試料厚さに比例する。ATR 法では吸光度は一般に試料厚さに比例しないが、透過スペクトル法における試料厚さに対応するものとして実効厚さ(Effective Thickness)が用いられる³⁾。

透過法では試料厚さを d 、入射光及び透過光の強度を、それぞれ、 I_0 及び I とすると、

$$I/I_0 = e^{-\alpha d} \quad (12)$$

の関係がある。ここで、 $\alpha d \ll 1$ とすると、

$$I/I_0 \approx 1 - \alpha d \quad (13)$$

であり、式(3)と式(13)との対比から

$$a = \alpha d \quad (14)$$

となり、式(5)と式(14)から実効厚さ d_e は

$$\begin{aligned} d_e &= \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^{\infty} E^2 dz \\ &= \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \frac{E_0^2 d_p}{2} \end{aligned} \quad (15)$$

と定義される。 d_e を用いると ATR スペクトルにおける吸光度は

$$a = d_e \alpha \quad (16)$$

で表される。 α は試料に固有であり、 d_e は ATR スペクトルの測定条件によって変化する。

反射面に対して垂直及び平行な電気ベクトルを持つ偏光に対する実効厚さは、 $n_1 = 4.0$ (Ge)、 $n_2 = 1.5$ の場合、図6の曲線で表される。これらの偏光に対する実効厚さを d_{e1} 及び d_{e11} で表すと、常に

$$d_{e11} > d_{e1} \quad (17)$$

である。すなわち、偏光測定では平行偏光スペクトルにおける吸光度が垂直偏光スペクトルにおける吸光度よりも常に大きい。特に $\theta = 45^\circ$ のとき

$$d_{e11} = 2 d_{e1} \quad (18)$$

であり、平行偏光スペクトルにおける吸光度が垂直偏光スペクトルにおける吸光度のちょうど2倍となる¹¹⁾。

図6の曲線によれば d_{e1} 又は d_{e11} のいずれも臨界角に近づくとき値が急激に増大する。したがって、ATR スペクトルにおける吸光強度を増大するには臨界角に近い入射角で測定するとよい。しかし、臨界角に近い入射角では n_2 の異常分散がピーク波数や吸収バンドの形状に微妙に影響するため留意する必要がある。

6. 測定可能な表面層厚さの限界

通常、表面分析を必要とする試料は表面層と下地層の

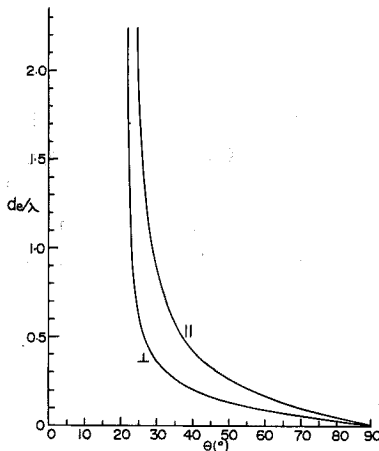


図6 d_e/λ の入射角依存性, $\perp$: 垂直偏光, $\parallel$: 平行偏光, $n_1=4.0(\text{Ge})$, $n_2=1.5$

表2 ポリスチレンの3つの吸収バンドに対する t_L 値

波数 (cm^{-1})	ΔA	$A(\infty)$	d_p (μm)	t_L ($\text{\AA}$)
1452	0.0014	0.348	0.469	9.7
1493	0.0013	0.360	0.456	8.0
1601	0.0017	0.118	0.425	31

スペクトルの間に(1)違いのないとき及び(2)違いのあるときに大別される。前者の場合には差スペクトル法を適用できないため、測定表面層の厚さは、前述のように $d_p/2$ となる。後者の場合には差スペクトル法を利用して表面層のスペクトルを分離することができる。この場合 ATR 法でどれ程薄い表面層を測定できるかについて述べる。

測定可能な薄さの限界は ATR 測定における吸光度の測定精度によって決定される。筆者らは分光計の持つノイズレベルを測定し、ノイズレベルと差スペクトルで検出可能な最小シグナル値との関係を調べた¹²⁾。その結果、シグナル値がノイズレベルの2~4倍であれば十分検出可能であることを明らかにした¹²⁾。ここでその詳細については省略するが、結果の一部のみについて述べる。

検出可能な最小吸光度(Detectable Least Signal Increment)を ΔA とすると、最小の測定可能な表面層厚さ t_L は

$$t_L = [\Delta A / A(\infty)] (d_p / 2) \quad (19)$$

で表される¹²⁾。この式に基いてポリスチレンについて計算すると表2のようになる。

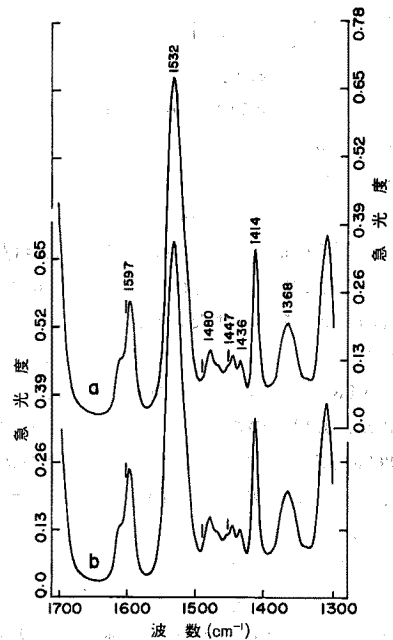


図7 ポリウレタンフィルムの FT-IR-ATR スペクトル(Ge, 45°), (a)表面に 55Å 厚さのポリスチレン層を持つ場合及び(b)持たない場合(文献12)

ここでポリスチレンを表面層、ポリウレタンを下地層とする2重層試料について差スペクトル法でポリスチレンのスペクトルを分離した例について述べる。図7は 55Å 厚さのポリスチレンを表面層として持つ場合(a)と持たない場合(b)のスペクトルである。1452, 1493 及び 1601 cm^{-1} にポリスチレンの吸収があるが、図7の a と b のスペクトルではこの波数位置でまったく違いが認められない。しかし、図7の差スペクトル(a-b)を取ると、図8bのように上記の3つの吸収は明瞭に分離される。これは表2から予想される通りである。図8aは同じ 55Å 厚さのポリスチレン薄膜単独の ATR スペクトルである。

従来、ATR 法では 100Å よりも薄い表面層の測定は困難と考えられてきたが、実際には差スペクトル法を利用して 50Å 程度の厚さの表面層は比較的容易に測定される。さらに、下地層の吸収が分離するスペクトルの S/N 比に及ぼす影響をも予測できることが明らかにされた¹²⁾。

7. ATR 法による表面分析

ATR 赤外法は化学処理表面、光照射に伴う表面層の

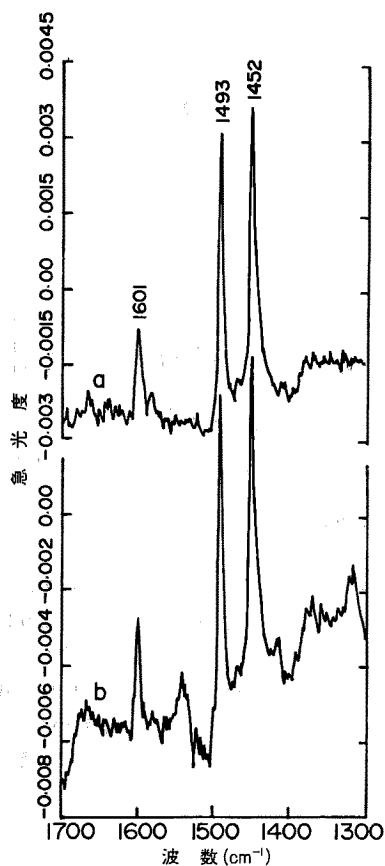


図8 55Å厚さのポリスチレンのFT-IR-ATRスペクトル, (a)単独フィルムの場合及び(b)ポリウレタン上の表面層を差スペクトル法で分離した場合(図7のa-b)(文献12)

化学変化の追跡に用いられてきた。しかしながら、表面層の厚さや組成などについて定量的な情報を得る目的にATR法を応用した例は極めて少ない。その理由は(1)光学系の調整、(2)IREと試料との接触の不充分さなどにより良質のスペクトルの測定が困難であったことによる。また、ATRスペクトルの特徴が n_1 、 n_2 及び θ に微妙に依存し、透過スペクトルの場合のようにスペクトルの解釈が必ずしも単純でないことも一因になっている。以下にはFT-IR-ATR法を表面分析に有効に利用するための測定上の留意点についてまず説明する。

表面層厚さについて確かな情報を得るためには測定上の誤差によって d_p の受ける変動が可能な限り小さい条件下で測定することが不可欠である。図9に $n_1=2.4$ 及び 4.0 、 $n_2=1.5$ 及び 1.7 に対する d_p/λ の θ 依存性を示した。 d_p が変動する原因には(1) θ の設定誤差、(2)赤外ビームが

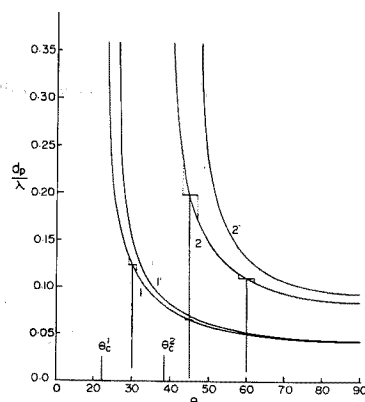


図9 d_p/λ の入射角依存性, 1: IRE, Ge; $n_2=1.5$, 1': IRE, Ge; $n_2=1.7$, 2: IRE, KRS-5(又はZnSe), $n_2=1.5$, 2': IRE, KRS-5(又はZnSe); $n_2=1.7$, 図中の横棒は空気中のビーム分散角 10° とした場合のIRE中における分散角(文献14)

平行光でなく、分散角を持つこと、(3) n_2 の異常分散などがある。これらの d_p への影響は図9から判断される。2の曲線で、 $\theta=45^\circ$ では θ の少しの変動が d_p/λ に大きな誤差を持たらす。これに対して、1の曲線では、 $\theta=45^\circ$ において θ の変動に対する d_p/λ の変化率は小さく、 θ の誤差は d_p/λ にほとんど誤差を生じさせない。

試料の屈折率 n_2 の異常分散の影響を $\Delta n_2=+0.2$ の場合について1'及び2'の曲線で示した。 $n_1=4.0$ の場合には曲線1'のように n_2 のこの変動の影響は小さいが、 $n_1=2.4$ の場合には $\Delta n_2=+0.2$ の変動の影響は著しく、 $\theta=45^\circ$ はこの場合の臨界面よりも小さくなる。この場合、 $n_2=1.5$ として求めた d_p は信頼性が低いだけでなく、吸収ピークの波数シフトや吸収バンドの形状変化が起こる可能性がある。

通常、高分子あるいは有機化合物の n_2 は1.5付近にあり、異常分散に伴う $\Delta n_2=\pm 0.2$ 程度の変動は必ずしもまれではない¹³⁾。ATRスペクトル法によって d_p を基にした情報を得ようとするときには $n_1=2.4$ (KRS-5又はZnSe)、 $\theta=45^\circ$ の条件は適当ではない。ATRスペクトルに透過スペクトルと異なる変化の現われた場合には、条件(n_1 , θ)を変えて測定し、その変化が光学的原因によるものではないことを確認することが重要である。

さらに、FT-IR-ATR法を有効に利用するには差スペクトル法の応用が不可欠である。「化学的に有意な」差スペクトルを得るには再現性に優れた測定法を確立する

ことが極めて重要である。筆者らは ATR 法に差スペクトル法を応用するに当たって上記の種々の因子を検討し、深さ分布を必要としないときには $n_1=4.0(\text{Ge})$, $\theta=45^\circ$ の条件を選んだ¹⁴⁾。

7.1 表面層の定量分析

ATR 法はゴムの微細構造分析¹⁵⁾やコポリマーの組成分析¹⁶⁾に应用されている。これらの例では表面分析ではなく、透過法と同様に検量線を用い、バルクの分析に用いられた。表面分析を必要とする試料では標準試料の調製が困難であり、検量線を用いることができない。したがって、表面層を定量分析するには

- (1) 試料に含まれる各成分に特有なバンド間の吸光度比が得られること
 - (2) 各成分の特有バンドを分離できること
- が必要である。

まず、(1)の吸光度比の決定法について述べよう。

式(16)によれば ATR スペクトルにおける吸光度は吸光係数 α と実効厚さ d_e との積である。IRE と試料との接触界面での赤外光の反射回数を N 、IRE と試料との密着の完全度を g とすると、実質実効厚さ D_e は

$$D_e = Ngd_e \quad (20)$$

と定義される。この場合、ATR スペクトルにおける吸光度 A は

$$A = \alpha D_e \quad (21)$$

で表されている。そこで、試料に含まれる各単独成分間で D_e が等しくなるように ATR スペクトルを測定すれば、各成分に特有なバンド間の相対吸光度を得る。 D_e を等しくするには、IRE と試料との間の接触を完全 ($g=1$) とし、各試料の大きさを一定にし、 θ の設定誤差及び n_2 の異常分散及び変動が d_e に影響しない条件で測定する必要がある。(2)の特有バンドの分離は分析対象試料のスペクトルから単独成分のスペクトルを差し引くことによって行われる。次に上述の方法の応用例について述べる。

Cardiothane 51 は少ない市販の抗血栓性材料の 1 つである。これはポリウレタンを主成分とし、約 10% のシリコンを含むが、血液と接触する表面のシリコン含有量が抗血栓性の発現と密接に関係するとされている¹⁷⁾。このため、ATR 法¹⁸⁾、ESCA¹⁹⁾²⁰⁾、SIMS²⁰⁾、オージェ電子分光²¹⁾などによる分析が報告されている。筆者らは上述の方法で表面層の定量分析を行った¹⁴⁾²²⁾。

図10は Cardiothane 51 試料のキャストフィルムの空気側及びガラス側表面の ATR スペクトルである。分析にはポリウレタンの 1532 cm^{-1} バンドとシリコンの

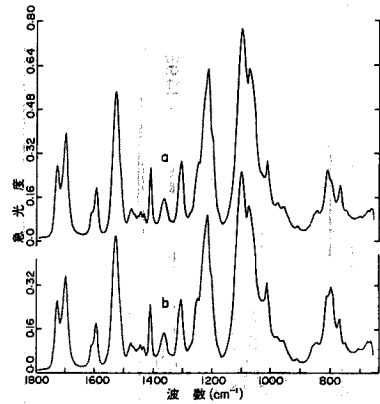


図10 Cardiothane 51キャストフィルムの FT-IR-ATR スペクトル(a)空気側及び(b)ガラス側表面(文献14)

801 cm^{-1} バンドが用いられた。ポリウレタン及びシリコン単独試料について D_e を同じになるように測定したスペクトルから $r_0 = A_{801}/A_{1532} = 6.01$ を得た。

一方、Cardiothane 51 試料のスペクトル中の 801 cm^{-1} バンドはポリウレタン成分単独試料のスペクトルとの間で差を取ることにによって図11のように分離できた。分析対象試料のスペクトルにおける吸光度比 (A_{801}/A_{1532}) を r とするシリコン含有量 x_i は

$$x_i = (r/r_0)/(1+r/r_0) \quad (22)$$

によって得られる。この方法によって、図9の両表面のシリコン含有量について4.5及び7.9%を得た¹⁴⁾。

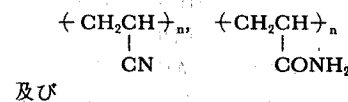
Cardiothane 51 の 6 個のバルーンポンプについての表面分析の結果、血液と接触する側の表面でのシリコン含有量は0.7から5.3%と著しい変動があるうえに、両表面(空気側と基質側)の間で相対含有量が変動するという結果を得た²²⁾。

次にアルカリ処理したポリアクリロニトリル(PAN)フィルム表面を定量分析した例について述べよう²³⁾。

PAN の CN はアルカリ処理によって



に加水分解される。図12がこれに伴う ATR スペクトルの変化である。 2243 cm^{-1} バンドが CN, 1671 cm^{-1} バンドが CONH_2 及び 1568 cm^{-1} バンドが COONa に由来する。そこで、



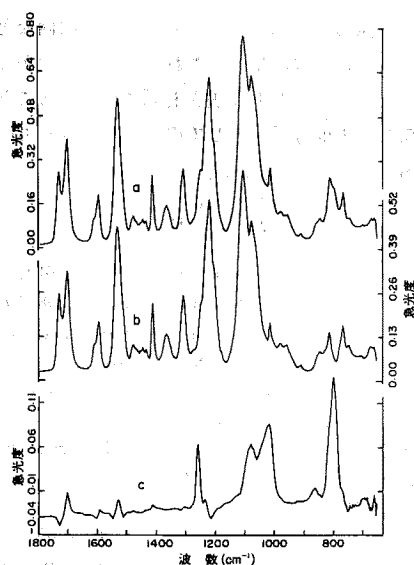


図11 (a)図10のaのスペクトル, (b)ポリウレタン単成分のFT-IR-ATR スペクトル及び(c)これらの差スペクトル(a-b)(文献14)

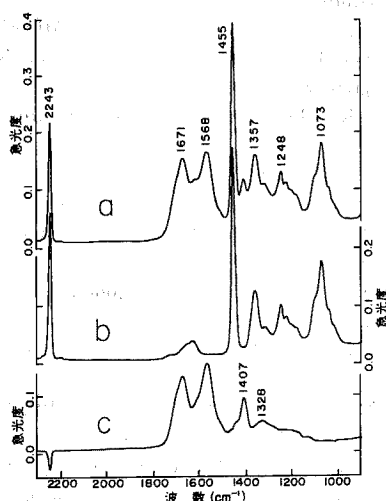
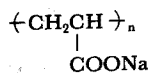


図12 PANフィルムの(b)アルカリ処理前及び(a)アルカリ処理後のFT-IR-ATR スペクトル及びこれらの差スペクトル(a-b)(文献23)



の各ホモポリマーについて D_i が等しくなるようにATRスペクトルを測定し、これらにおける各特有バンドの吸光度を A_{2243} , A_{1671} 及び A_{1568} とする。次に、分析対象の各アルカリ処理試料についても D_i が等しくなる

ように測定し、このスペクトルにおける上記の各バンドの吸光度を a_{2243} , a_{1671} 及び a_{1568} とする。CNの含有量は $x_{\text{CN}} = a_{2243}/A_{2243}$, CONH_2 及び COONa の生成量は、それぞれ、 $x_{\text{CONH}_2} = a_{1671}/A_{1671}$ 及び $x_{\text{COONa}} = a_{1568}/A_{1568}$ によって各独立に求められる²³⁾。

アルカリ処理によってPANフィルム表面が粗くなり、試料とIREとの密着の低下が起こる場合があった。内部標準バンドを用いることによって密着の不完全さを補正する方法が取られた²³⁾。この補正によって

$$x_{\text{CN}} + x_{\text{CONH}_2} + x_{\text{COONa}} = 1.0$$

の満足される結果を得ている。

7.2 その他の表面分析への応用

上述のATR法の表面層の定量分析への応用は現在研究が進められているところである。その他のいろいろな問題にATR法が用いられているが、以下にはその概要を述べるにとどめる。

ゴムのオゾンによる表面酸化が研究されている。種々のゴムの中で天然ゴムがオゾン酸化を受けやすい。これは天然ゴム中に含まれるアセトン可溶分によることが明らかにされている²⁴⁾。架橋ゴム、カーボンブラック充填ゴムのオゾン酸化も研究されている²⁵⁾。また、オゾン酸化防止剤N,N-diocetyl-p-phenylenediamineの効果についての研究によれば、この防止剤はゴム表面にオゾンに対する保護膜を形成し、“Scavenger”的な働きをすることが明らかにされた²⁶⁾。

ポリプロピレンフィルムは光照射によって表面酸化を受ける。酸化によって生ずる ROOH 及び C=O は、それぞれ、 $3,400$ 及び $1,715\text{ cm}^{-1}$ に吸収を持つ。CarlssonらはATRスペクトル測定からこれらの酸化生成物の深さ方向分布を求めた^{27/28)}。

図13は n_1 及び θ の異なる測定条件における d_p を横軸

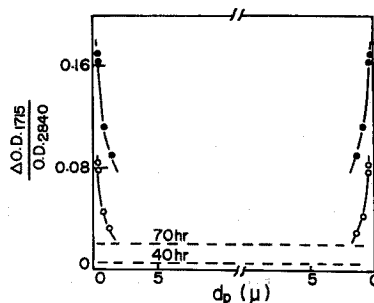


図13 光照射ポリプロピレンフィルムにおける $1,715\text{ cm}^{-1}$ バンドの吸光度の d_p 依存性, 照射時間: ○, 40時間; ●, 70時間(文献28)

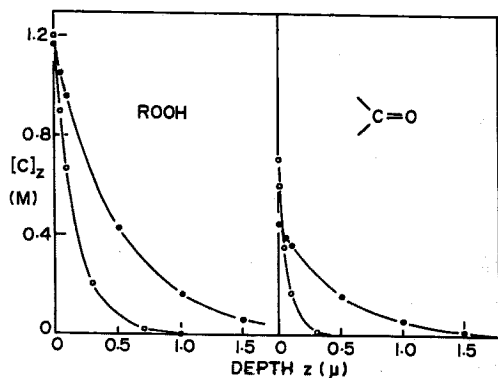


図14 光酸化によって生じた ROOH 及び C=O の深さ方向分布, 照射時間: ○, 40時間; ●, 70時間(文献28)

に取り, 1715 cm^{-1} バンドの吸収強度が d_p と共に変化する様子を示したものである。酸化生成物が表面に局在していることがよくわかる。しかし, ATR 法での測定値は式(5)から明らかなように表面からの積分であり, 存在量の分布そのものを示すものではない。そこで, 酸化生成物の深さ方向分布に指数関数 $c(z) = A \exp(-bz)$ を仮定し, d_p の異なる条件における測定値から係数 A , b を決定し, ROOH 及び C=O の深さ分布曲線が求められた。照射時間の異なる2つの場合について得られたのが図14である。

また, ポリプロピレンの場合, 光照射によって表面酸化が進むとともに表面層におけるヘリックス構造の存在量が増加するという興味深い結果が報告されている²⁹⁾。

8. 結 び

以上, 筆者らの研究を中心に FT-IR-ATR 法の原理と表面分析への応用について紹介した。

表面測定法の中には新しい原理による方法が次々に開発されている。ATR 法は表面分析法として取り扱われないことが多い。これはエバネッセント波の試料への浸入深さが場合によっては数ミクロンにも達し, ごく薄い表面層の情報だけを取り出すことが技術的に困難なことに原因する。しかし, 差スペクトル法を巧妙に使うことによって, 10Å 程度の表面層についても FT-IR-ATR 法で測定できることが明らかになってきた。

FT-IR-ATR 法は利用の仕方によっては他の表面測定法と同等又はそれ以上の表面分析能力を潜めている。有機化合物や高分子材料については豊富な赤外スペクトルの集積がある。また, 赤外スペクトルは化学構造だけで

なく, 立体構造, 水素結合, 結晶性, 分子配向などについて豊かな情報を提供する。これらの特長を生かし, また技術的には差スペクトル法を有効に活用することによって, 新しい表面分析法としての道が拓かれるものと期待される。

文 献

- 1) Harrick, N. J.: J. Phys. Chem., **64**, 1110(1960).
- 2) Fahrenfort, J.: Spectrochim. Acta, **17**, 698(1961).
- 3) Harrick, N. J.: "Internal Reflection Spectroscopy" John Wiley & Sons, Inc., N. Y.(1967).
- 4) Iwamoto, R., Miya, M., Ohta, K., Mima, S.: J. Chem. Phys., **74**, 4780(1981).
- 5) Griffiths, P. R.: "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy" John Wiley & Sons, Inc., N. Y.(1975).
- 6) Kenig, J. L.: Adv. Polym. Sci., **54**, 87(1983); 田中誠之, 寺前紀夫: 化学の領域増刊, 139号, p. 1(1983).
- 7) Chenery, D. H., Sheppard, N.: Appl. Spectrosc., **32**, 79(1978).
- 8) Born, M., Wolf, E.: "Principle of Optics" Pergamon Press, Oxford(1959), p. 47.
- 9) Harrick, N. J., J Opt. Soc. Am., **55**, 851(1965).
- 10) Chandler, I. R., Tomaselli, V. P., Moller, K. D.: Appl. Optics, **22**, 4099(1983).
- 11) Ohta, K., Iwamoto, R.: Appl. Spectrosc., **39**, 418(1985).
- 12) Ohta, K., Iwamoto, R.: Anal. Chem. "Lower Limit of the Thickness of the Measurable Surface Layer by Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy" 印刷中.
- 13) Goplen, T. G., Cameron, D. G., Jones, R. N.: Appl. Spectrosc., **34**, 657(1980).
- 14) Iwamoto, R., Ohta, K.: Appl. Spectrosc., **38**, 359(1984).
- 15) 林順之助, 吉川淳二, 山下晋三: 高分子化学, **23**, 527(1966), **23**, 531(1966).
- 16) Mirabella, F. M. Jr.: J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., **20**, 2309(1982); French, A. R., Benham, J. V., Pullukat, T. J.: Appl. Spectrosc., **28**, 477(1974).
- 17) Nyilas, E., Ward, R. S. Jr.: J. Biomed. Mater. Res. Symp., No. 8, 69(1977); Kellner, R., Unger, F.: Z. Anal. Chem., **283**, 349(1977).
- 18) Paik Sung, C. S., Hu, C. B., Merrill, E. W., Salzman, E. W.: J. Biomed. Mater. Res., **12**, 791(1978).
- 19) Paik Sung, C. S., Hu, C. B.: J. Biomed. Mater. Res., **13**, 161(1979).
- 20) Graham, S. W., Hercules, D. M.: J. Biomed. Mater. Res., **15**, 349(1981).
- 21) Paik Sung, C. S., Hu, C. B.: J. Biomed. Mater. Res.,

- 13, 45(1979).
- 22) Iwamoto, R., Ohta, K., Matsuda, T., Imachi, K.: J. Biomed. Mater. Res. "Quantitative Surface Analysis of Cardiothane 51 by FT-IR-ATR Spectrosc." 1200(1985).
- 23) 太田浩二, 岩本令吉: 日化誌, 1200(1985).
- 24) Andries, J. C., Diem, H. E.: J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed. 12, 281(1974).
- 25) Andries, J. C., Ross, D. B., Diem, H. E.: Rubber Chem. Technol., 48, 41(1975).
- 26) Andries, J. C., Rhee, C. K., Smith, R. W., Ross, D. B., Diem, H. E.: Rubber Chem. Technol., 52, 823(1979).
- 27) Carlsson, D. J., Wiles, D. M.: Can. J. Chem, 48, 2397(1970).
- 28) Carlsson, D. J., Wiles, D. M.: Macromolecules, 4, 174(1971).
- 29) Blais, P., Carlsson, D. J., Wiles, D. M.: J. Polymer Sci., A-1, 10, 1077(1972).

H1900585

Du Pont 社, 酸素しゃ断用の合成樹脂のフィルム工場を計画

Du pont to make oxygen-barrier resin

Du Pont 社(米)は, エチレン-ビニルアルコール製の酸素しゃ断用フィルムを年産5,000万 lb の規模で生産する工場を米, テキサス州に計画中である。同社は, エチレン-ビニルアルコールの両面を他のプラスチックではさんで作った積層フィルムが, スープやブディングなどの低酸性で酸素に敏感な食品の包装に適することを発見し, その需要が1993年には150億ユニットに達することを予測している。同社のポリマ製品担当副社長 N. Pappas は, 現在, エチレン-ビニルアルコールが日本からしか入手できないと述べている。

同社の包装製品担当役員 W. A. Jenkins は, 次に述べる理由から, この積層フィルムが占める包装用フィルム

市場への比率が, 現在の190億ドル市場の17%から, 2000年には440億ドルの食品包装市場の50%に成長することを予測している。その理由の第一は, 米国の婦人の就業率が, 現在は60%であるが, '90年には70%に増加すること, 第二は, 米国の家庭の電子レンジ保有率が, 現在は35%であるが, '90年には50%まで増加することである, という。

彼は, 栄養分があり, 新鮮で, 高品質の食品を能率よく調理することへの要求が上述の二つの理由によって増し, 同社が開発した積層フィルムを使用することによって, この要求が満たされ则认为ている。このフィルムで包装された食品は, 常温で保存, 販売され, 包装のまま電子レンジで調理することができる。

B249A Chem Eng News 63 [15] 8 (Apr. 15, '85)

〔日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」から転載。許可第文6019号〕