

コンフォーカル顕微レーザーラマンによる ポリマー材料の分析

キーワード

Nicolet Almega、顕微ラマン、コンフォーカル、ケミカルイメージ、ポリマー

はじめに

ラマン分光装置による分析では、レーザーの焦点からのラマン散乱光強度が最も強くなります。バイアルやキュベット内部の任意の点に焦点を合わせることで、容器の影響を受けず、内部の物質のラマンスペクトルを得ることが可能となります。赤外分光のように全光路長の総和としてスペクトルを得る手法とは異なり、ラマン法では、レーザーの焦点以外の部分については非常に弱い散乱光となり、スペクトルもほとんど現れません。

レンズや対物鏡など、光学系を工夫して焦点のサイズを調整することで、種々のアプリケーションに対応することが可能です。例えば、焦点深度が深い光学システムを用いると、周囲の情報を含む平均的な情報としてのラマンスペクトルを得ることができます。一方、サンプル内の微小領域の分析を行う場合、レーザーのスポットサイズが小さく、浅い焦点深度のものが有利です。微小領域で、より精度の高い分析を行うために、Thermo Scientific™ Nicolet™ Almega™ XR顕微ラマン分光システム (図1) では、コンフォーカル (共焦点) 光学系を採用しています。コンフォーカル光学系とは、結像面に、目的位置以外の光を制限するための絞り (コンフォーカルアパーチャー) を設置したものです。このアパーチャーによって、試料中の特定領域からの散乱光のみが検出器へ到達し、その結果、特定領域のみのラマンスペクトルが得られる仕組みとなっています。図2に、試料からの散乱光とコンフォーカルアパーチャーによる光の制限の模式図を示します。



図1. Nicolet Almega XR顕微ラマン分光システム。

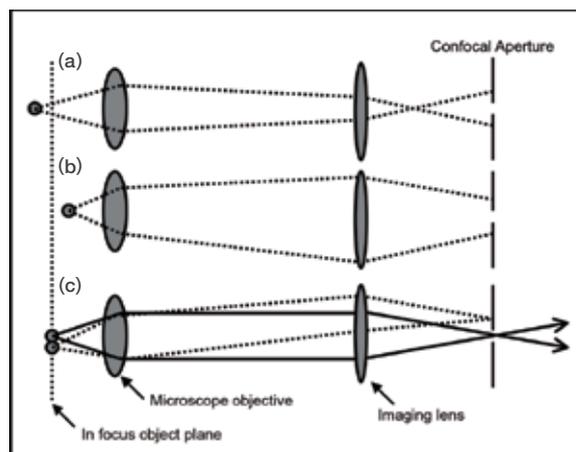


図2. 点線は (a) サンプルの深部、(b) サンプルの浅部、(c) 2つのレンズの中心軸から外れた結像面からのラマン散乱光の光路を示します。2つのレンズの中心軸と結像面の交点からの散乱光 (実線部分) のみがアパーチャーを通り、検出器に到達します。

分析例

1) 微小物の分析例

焦点面における微小領域の分析例として、セルロースフィルム表面に付着した剥離剤の測定を行いました。剥離剤は1 μm未満～数μmの結晶状物質として確認されました。図3に、顕微鏡の焦点をセルロースフィルム基材、および微小物の表面に合わせた時のラマンスペクトルを示します。微小物からは、ほぼ純粋な炭酸カルシウムのスペクトルが得られています。コンフォーカル光学系を用いることで、周囲の影響をほとんど受けずに、特定の部位のみの分析が可能であることが分かります。

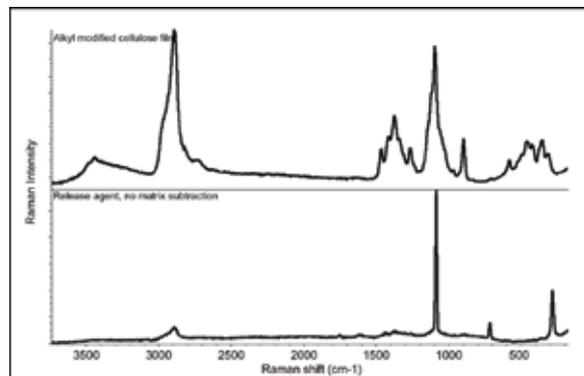


図3. フィルム基材 (上: アルキルセルロース) と結晶状微小物 (下: 炭酸カルシウム) のラマンスペクトル (633 nm励起レーザー、100倍対物レンズを使用)。

Thermo Scientific™ OMNIC™ AtJus™ ソフトウェアを用い、同フィルム表面の一部領域のケミカルイメージを測定しました。図4に、可視画像と、枠内で得られたラマンスペクトルの炭酸カルシウム由来 ($1,088\text{ cm}^{-1}$) のピーク強度によるケミカルイメージを示します。高い空間分解能と正確なX-Yステージの制御によって、観察画像で見られる粒子とケミカルイメージが、ほぼ同じ形状で得られているのが分かります。

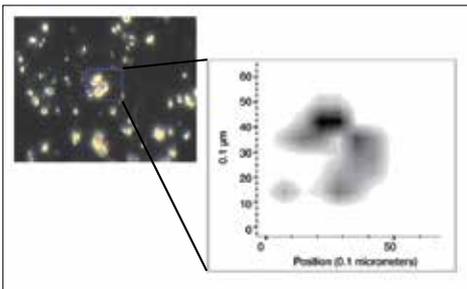


図4. セルロースフィルム上の炭酸カルシウム観察画像とケミカルイメージ (633 nm励起レーザー、100倍対物レンズを使用)。

2) 非破壊でのデプスプロファイル分析例

コンフォーカル機能を用いたデプスプロファイル分析は、ポリマー材料の分析に大変有用です。多層フィルムでは、表面から内部の各層へ順に焦点を合わせることで、非常に容易に深さ方向の非破壊分析が可能です。図5に、多層ポリマーフィルムのデプスプロファイル分析例を示します。このフィルム表面には化学修飾された部分があり、その深さ方向の分布は、 $1,605\text{ cm}^{-1}$ のピークによって直接評価できます。

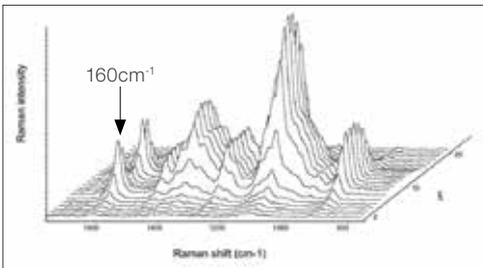


図5. コンフォーカル顕微ラマンによる多層セルロースフィルムの深さ方向のスペクトル表示 (633 nm励起レーザー、100倍対物レンズ使用)。

図6に、 $1,605\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度で作成した深さ方向のプロファイルカーブを示します。フィルムの総膜厚は約 $12\text{ }\mu\text{m}$ でした。図中の2次微分カーブがゼロと交わる点から評価した修飾部の厚みは、約 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ でした。コンフォーカル顕微ラマンでは、多層

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR145-A2209CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

フィルムの切片を作成しなくても、非破壊で各層のスペクトルを得ることができるという特長があります。

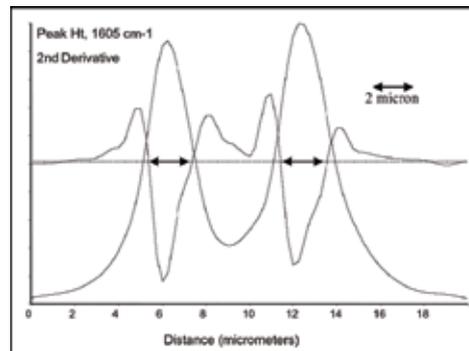


図6. フィルムの化学修飾に由来する $1,605\text{ cm}^{-1}$ のピーク高さによるデプスプロファイルとその2次微分カーブ。2次微分カーブより各層の厚さが評価できる。

3) フィルム内欠陥の非破壊分析例

図7に、ポリエチレンフィルム内部に発生した「フィッシュアイ」と呼ばれるゲル状欠陥の測定結果を示します。フィッシュアイ部分について、外から内部へ深さを変えながら、ラマンスペクトルを連続的に測定しました。 $2,850/2,885\text{ cm}^{-1}$ のピーク比が欠陥の深部の測定に従い連続的に減少するのが観察されます。これは、フィッシュアイの構造に関連したC-H基の分布を示すものです。

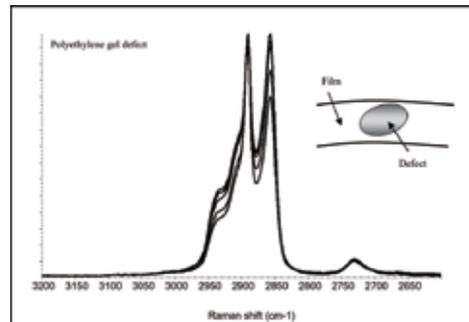


図7. コンフォーカルアパーチャを使用し、フィッシュアイの測定箇所を徐々に深くしたときのラマンスペクトルの変化 (532 nm励起レーザー、50倍対物レンズ使用)。

まとめ

ラマン分光装置では、ビーズやフィルムなど、成形されたどのような形状のポリマーでも、ほとんどの場合で前処理を必要とせず分析が可能となります。ラマン分光法は分子骨格や結晶化度、立体配座など、ポリマーの微細構造に対して高感度なので、より詳細な分析も可能となります。ここで紹介したコンフォーカル光学系を採用した顕微ラマンは、欠陥分析や定性分析、競合品の研究などのアプリケーションで今後役立つものと考えられます。