



## Application Note AN R527 共焦点顕微ラマン分光システム SENTERRA II による複合材料の深さ分析

### はじめに

顕微ラマン分光法は、試料の微小領域を迅速に、かつ非破壊で測定することができる分析法です。製品の品質管理における異物分析や、研究開発の分野において微小、微量試料などの分析に用いられており、近年では、材料化学を始め、生物学、薬学、法医学などの幅広い分野に応用されています。顕微ラマン測定は、測定対象物にレーザー光を照射し、そこから放出される微弱なラマン散乱光を取得することにより行われ、高空間分解能を要する $1\mu\text{m}$ 前後の非常に小さい領域についての測定が可能です。さらに、光学的に透明な試料では、共焦点光学系を用いることで深さ方向についても選択的に分析することができます。つまり、マイクロームなどを用いて試料を切削することなく、試料の内部を非破壊で分析することができます。例えば、試料内部に見られた包埋物を共焦点顕微ラマンで測定することにより、それが意図的な包含物か、それとも汚染物かを識別することができます。また、深さ方向にレーザーの焦点を移動させながら測定することにより、ラミネートフィルムやブレンドポリマーのような複合構造をもつ試料について、2次元あるいは3次元プロファイルを作成することができます。ここでは、2つのアプリケーション例を元に、共焦点顕微ラマン分光システム SENTERRA IIを用いた深さ分析の有用性について紹介します。

キーワード	装置・ソフトウェア
深さプロファイル	SENTERRA II
非破壊測定	FlexFocus
異物分析	OPUSソフトウェア
共焦点	OPUS/SEARCH

### 共焦点顕微ラマン分光システム 共焦点光学系

一般的な光学顕微鏡と共焦点顕微鏡の光学系の違いを図1に示します。一般的な光学顕微鏡の光学系（図1a）では、深さ方向について、一定の範囲（図1のZ1からZ2の範囲）からの光が検出器に入射するため、測定で得られるスペクトルはその平均になります。一方、共焦点光学系（図1b）では、対物レンズの焦点と共役な位置に円形の開口をもつ共焦点アパーチャを配置することで、焦点の合った位置のみの光を検出することが可能です。つまり、この図では、Z1からの散乱光はブロックされ、Z2

からの散乱光のみのスペクトルが得られます。このように、共焦点光学系では深さ分解能が向上され、焦点の合った対象物の情報だけを捉えることができます。さらに共焦点光学系を用いるメリットとして、焦点位置以外からの散乱光はブロックされるため、迷光の侵入やラマン測定で妨害となる蛍光の影響も抑制することができます。

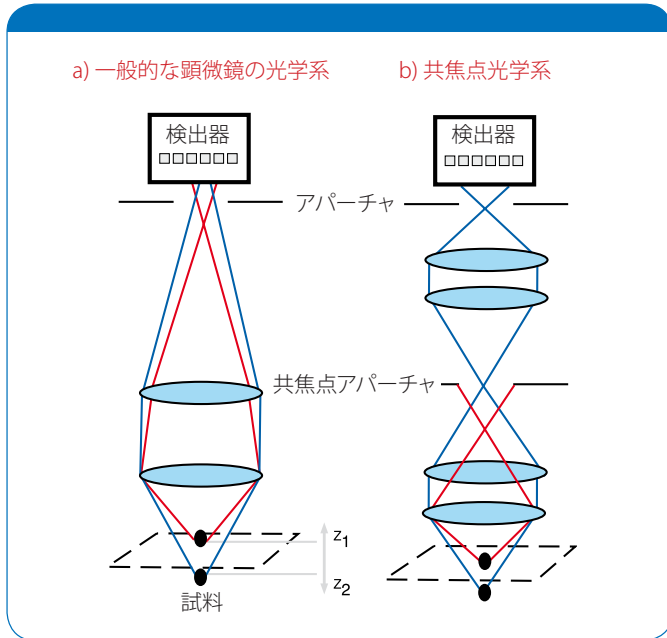


図1. 従来の光学系と共焦点光学系

異物の顕微鏡像を図2に示します。測定には、波長532nmの励起レーザー、倍率50倍の長作動対物レンズを使用し、比較のために異物と併せて、注射器の材質及び注射器内のゲルについてもラマンスペクトルを取得しました。その結果を図3に示します（上段：注射器の材質、中段：ゲル、下段：異物）。異物のスペクトルは、注射器やゲルのスペクトルとは明らかに異なり、各々が別の成分であることがわかります。ライブラリ検索の結果、異物はポリプロピレンであることが判明し、注射器の破片に由来するものではなく、外部から混入したものであることが確認されました。なお、異物のスペクトルの3100~3700cm<sup>-1</sup>に見られるブロードなピークは水酸基に由来しており、さらにこのピークはゲルのスペクトルにも見られることから、異物はゲルと混在した状態で存在していると考えられます。



図2. 注射器内部の異物の観察像

## 顕微ラマン分光システム SENTERRA II

ブルカー・オプティクス製の顕微ラマン分光システム SENTERRA II は、共焦点顕微鏡、励起レーザー、分光器、検出器が一体となった、コンパクトかつ堅牢な統合システムです。その共焦点光学機構は、さまざまな試料に対して深さ方向の分光分析を可能にし、測定深さの最高分解能が2μm未満のラマンスペクトルが得られます。一方、顕微ラマン分光計で採用されている分散型分光器は、例えばフーリエ変換型と比較すると、波数再現性の低いことが弱点とされていました。SENTERRA II では、特許技術であるSure\_Cal<sup>®</sup>連続自動波数校正機構により、波数の変動が0.1cm<sup>-1</sup>未満という高い再現性を実現しました。これにより、高い空間分解能と波数精度を両立させた、高精度のラマンスペクトルの取得が可能となっています。

### アプリケーション例 1: 注射器内のゲル中の異物に関する定性分析

ゲルで満たされた注射器内に存在する異物を分析する場合、他の分析法では、まず異物を取り出して調製する必要があります。通常は異物を単離、洗浄し、乾燥しなければなりません。SENTERRA II の共焦点光学系では、このような試料の調製は必要なく、注射器の中にある異物を直接分析することが可能です。

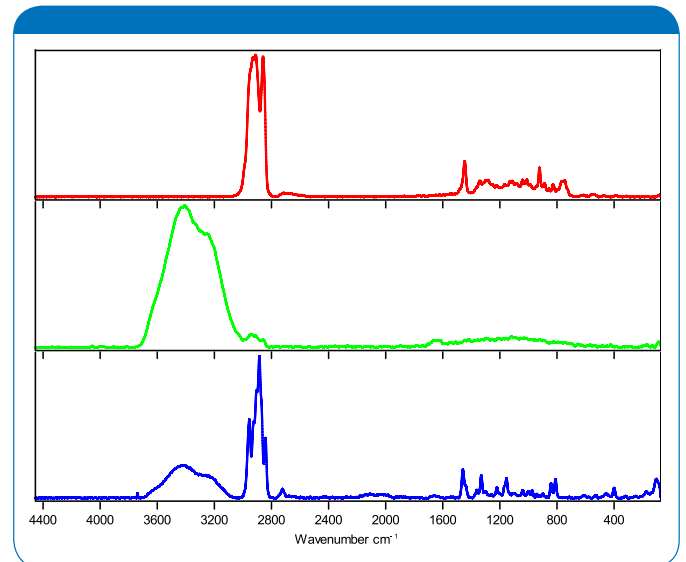


図3. ラマンスペクトル（上段から注射器材質、ゲル、異物）

## アプリケーション例 2: 多層構造を有するラミネートフィルムの分析

フィルム成形品には、その用途に適した機能を付与するために、数種類の材質から成る多層構造を有するものが多く存在します。通常、これらの各層を定性する場合は、断面または切片を作成し、フィルムの側面方向から測定します。これに対して、共焦点顕微ラマンでは、直接、フィルムの表面からレーザーを照射して測定することが可能です。ここでは、ラミネートフィルムの深さプロファイルを調べるために、フィルム表面から深さ方向へレーザーの焦点を1 $\mu\text{m}$ ステップで移動させながら測定した例を紹介します。

測定には、波長785nmの励起レーザー、倍率100倍の油浸対物レンズを使用しました。連続して得られたラマンスペクトルの2次元等高プロット (X軸: ラマンシフト、Y軸: ラマン散乱強度を色分け、Z軸: 測定深さ) を図4に示します。この図のZ軸方向で、スペクトルの指紋領域 (~1500 $\text{cm}^{-1}$ ) に変化が見られることから、多層構造は確実に捉えられており、最終的にこのラミネートフィルムは5層構造を有することがわかりました。各層の代表的なスペクトルと層構造を図5に示します。各スペクトルをライブラリ検索することにより、3種類の材料で構成されていることがわかりました。表裏の外層は厚さ約20 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン (PP) から成り、その間の内層には同じく厚さ約20 $\mu\text{m}$ のポリエチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH) が確認されました。さらに、外層のPPと内層のEVOHの境界には、厚さが約3 $\mu\text{m}$ の薄いポリアミド (PA) 層が存在することがわかりました。このようにPA層を二重に設けていることから、本フィルムは酸化防止機能の向上と、フィルムとしての強度アップを意図して設計されたものであると予想されます。

### まとめ

共焦点顕微ラマンシステム SENTERRA IIは、複合試料や多層構造体の分析に適用できる強力な分析ツールです。SENTERRA IIの共焦点光学系により、試料の表面情報を取得するだけでなく、その深さ方向の分析も高分解能で行うことが可能です。注射器やガラス瓶などの容器内にある試料や、透明なポリマーの場合は、試料の前調製を行うことなく、そのままの状態でも内部構造を分析することができます。

共焦点で測定可能な顕微ラマン分光法は、今後も多くの分野における展開が期待されます。

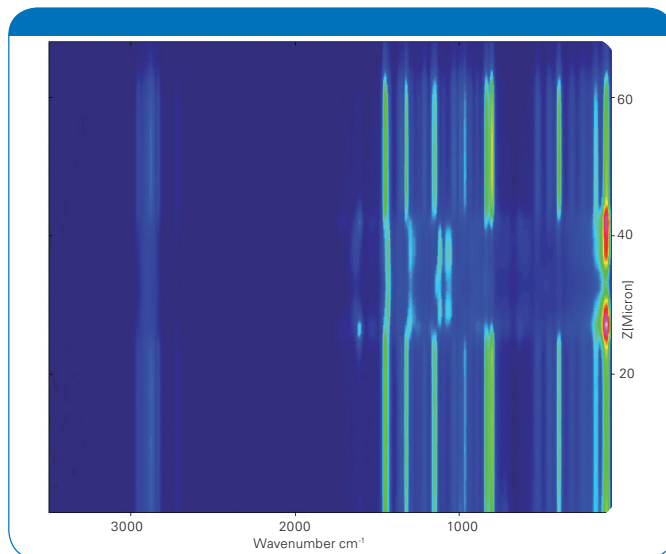


図4. 深さ方向に対するスペクトルの2次元等高プロット

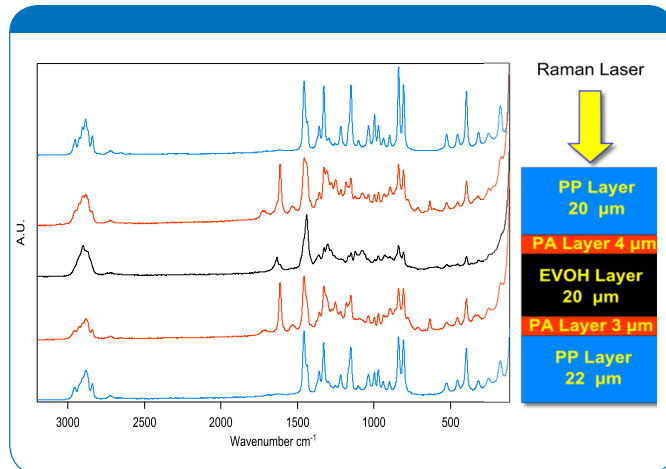


図5. 深さ分布の測定結果および多層構造の予想モデル

### ● Bruker Optik GmbH

Ettingen · Germany  
Phone +49 (7243) 504-2000  
Fax +49 (7243) 504-2050  
info.bopt.de@bruker.com

[www.bruker.com/optics](http://www.bruker.com/optics)

### ブルカー・オプティクス株式会社

〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9  
Phone 045-450-1601  
Fax 045-450-1602  
marketing.bopt.jp@bruker.com

[大阪オフィス] 〒532-0004  
大阪府大阪市淀川区西宮原  
1-8-29 テラサキ第2ビル  
Phone 06-6394-8118  
Fax 06-6394-9003