

顕微ラマン分光法による多層フィルムの測定

Analysis of Laminated film by Micro-Raman Spectroscopy

多層フィルムの分析方法としては、試料断面をマイクロトームで切り出して得られた切片を顕微FTIR法を用いて測定するというのが一般的です。この場合、一層の厚さが10 μm 以下になると定性が困難となります。一方、顕微ラマン分光法においては、空間分解能が1 μm 程度と小さいことから、10 μm 以下の層でも測定が可能なのはアプリケーションニュースNo.A269でもご紹介しました。

顕微ラマン分光法においては、さらに、用いる励起光

に対し透明な試料については、フォーカス位置を変化させることにより、異なる深さでの情報が得られるという特長があります。この特長を生かすことにより、多層フィルムの表面からフォーカスを変えていくだけで、前処理の必要なく各層のスペクトルを測定することができます。

ここでは、2種類の多層フィルムをフォーカスを変えながら測定した結果をご紹介します。

装置

Instrument

測定はKaiser社のラマン分光光度計Series5000（レーザー：532nm，顕微鏡：Olympus BX60）を用いました。この装置はオートステージが装備されており、Fig.1のようにフォーカスを変えて測定したい場合は、開始位置と移動ステップ（ μm 単位）、測定ポイント数を設定すると自動測定が可能となります。対物レンズの倍率にもよりますが、この方法により数十 μm から数百 μm 程度の深さ方向の測定ができます。

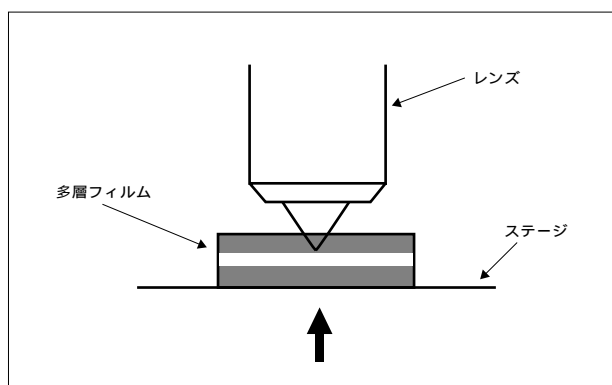


Fig.1 多層フィルムの深さ変化測定
Measurement of Laminated Film with Changing Focus

多層フィルムの測定

Analysis of Laminated Film①

多層フィルムの例として、3層からなる多層フィルムの測定を行いました。フィルムの構成は、ポリプロピレン/ポリビニルアルコール/ポリプロピレンで厚さは約200 μm です。

Fig.2はこのフィルムの表面から、徐々にフォーカスを下方にずらして（ステージを5 μm ずつ上昇させて）測定したものです。表面から約80 μm 前後の中間層のところでスペクトルが変化しているのがわかります。中間層のポリビニルアルコールのスペクトルには、上下層のポリプロピレンのピークが混ざっていますが、差スペクトルによってそれらの影響を除去することができます。

Fig.3の(a)はポリプロピレンのスペクトル、(b)は中間層のスペクトル、(c)は両者の差スペクトルを示しています。差スペクトルをもとめることによって、ポリビニルアルコールのスペクトルが得られています。

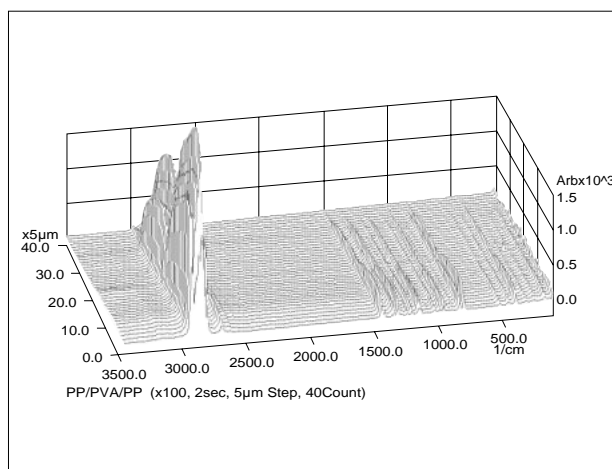


Fig.2 多層フィルムのラマンスペクトル
Raman Spectra of Laminated Film①

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
ExposureTime	: 2.0sec
Accum.	: 1
Magnification	: × 100

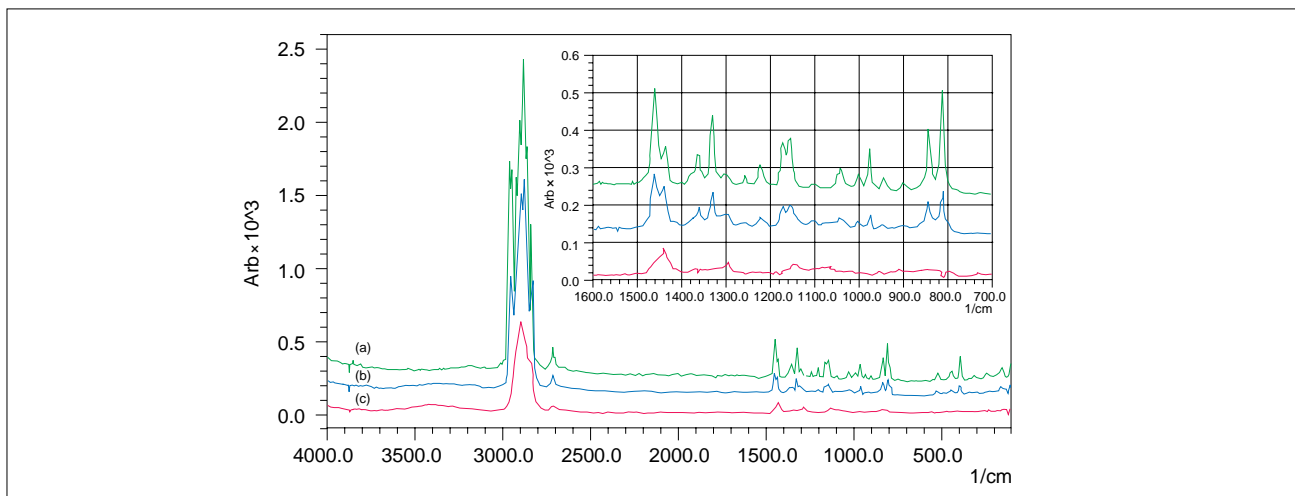


Fig.3 各層のスペクトルと差スペクトル
Spectra of Each Layer and Difference Spectrum

多層フィルムの測定

Analysis of Laminated Film②

二つ目の例として、2層フィルムを測定した例をご紹介します。フィルム表面から5 μ mステップでステージを上昇させながら、測定した結果をFig.4に示しました。図の手前のほうがナイロン（上層）、奥がエチレンビニルアセテート（下層）のスペクトルを示しています。またよく見ると2層の境界あたりで、1700 cm^{-1} 付近にわずかにピークが確認できます。これより接着層の存在が確認できます。Fig.5に ナイロン、接着層、EVAさらに接着層から両者のスペクトルを差し引いて求めた差スペクトルを示しました。接着層の厚さはその断面の拡大写真より1~2 μ mと確認できることから、この方法においても差スペクトルを用いれば、1 μ m程度の層の定性が可能であることがわかります。

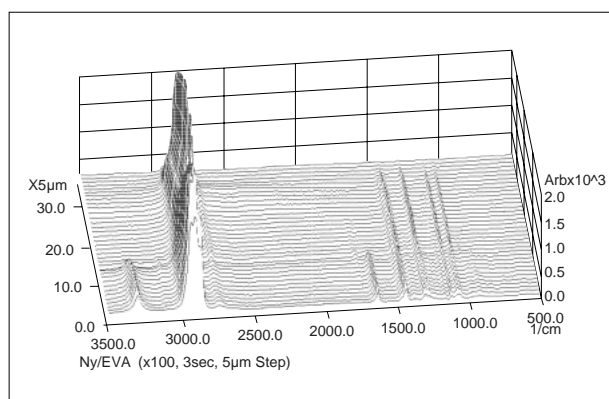


Fig.4 多層フィルムのラマンスペクトル
Raman Spectra of Laminated Film②

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
ExposureTime	: 3.0sec
Accum.	: 1
Magnification	: $\times 100$

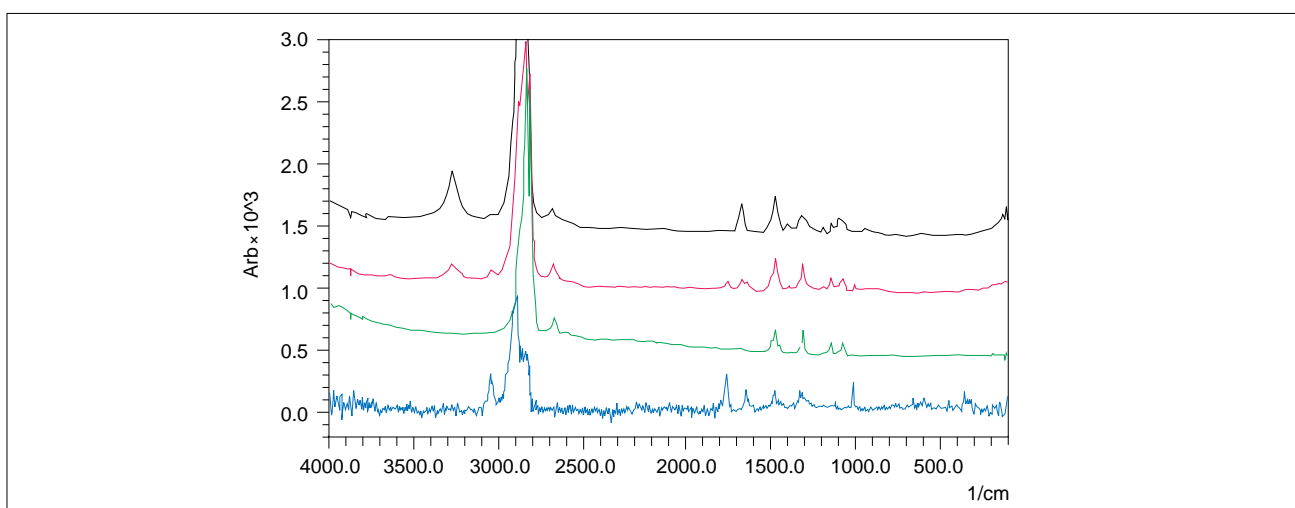


Fig.5 各層のスペクトルと差スペクトル
Spectra of Each Layer and Difference Spectrum