

FTIR

TALK LETTER

Vol. 27
September 2016



能楽、菊の露「したたり」にあやかり作られた透ける琥珀色の京菓子、亀廣永「したたり」。

酸化グラフェンの構造解析 …… P. 2

FTIRのバリデーション …… P. 8

新しい赤外顕微鏡 ―広視野カメラの利便性― …… P. 12

赤外顕微鏡 AIM-9000 自動不良解析システム …… P. 16

酸化グラフェンの構造解析



岡山大学 異分野融合先端研究コア 准教授 仁科 勇太

1. はじめに

酸化グラフェン(Graphene Oxide, GO)は、安価かつ大量に入手可能な黒鉛を化学的に酸化することにより合成できる。GOは層の厚みを炭素1原子の単層にすることができ、さらに他の材料(高分子や金属ナノ粒子等)との複合化が容易である。取り扱い容易な溶液状態でのハンドリングが可能であるため、化学的修飾を行う際には有望な材料であり、期待されているアプリケーションは極めて広い。これが次世代ナノカーボンの一つとして注目されている所以である。

GOの調製方法は大きく分けて3通り(Brodie法、

Staudenmaier法、Hummers法)が用いられている。文献ごとに、加える酸化剤の割合や反応時間、攪拌、冷却の方法に違いがあり、どの方法が優れているかを一概に述べることは難しい。また、GOの性質は、用いる黒鉛の種類や形状・サイズや酸化手法により大きく変わる。GOの構造や物性を変えるファクターを明らかにすることは、品質の保証や再現性の確保の観点から重要であるが、未だ完全な理解には及んでいない。本稿では過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いるHummers法に着目し、様々な酸素含有量のGOの合成法や分析方法について紹介する。

2. 酸化グラフェンの合成法と分析法

Table 1に、Hummers法¹⁾およびその改良法の手順を示す。Hummers法は1958年に開発されたものであり、当時は“グラフェン”という概念が存在していなかった。単層のGOを得るための工夫、および簡略化するための改良が重ねられている。

GOの構造については、長きにわたって議論されている。

複数の研究者が様々な構造を提唱している(Figure 1)。これらのうち、近年最もよく受け入れられているのが、Lerf-Klinowskiモデルである²⁾。このモデルでは、エッジ部にはカルボニル基やカルボキシ基が存在し、ベーサル面にはエポキシ基およびヒドロキシ基が存在する。また、非酸化のグラフェンドメインも存在すると考えられている。

Table 1. Hummers法およびその改良法によるGOの合成手順

手順	Hummers法	改良法
①	黒鉛、硝酸ナトリウム、硫酸を混合	黒鉛と硫酸を混合
②	過マンガン酸カリウムを添加	過マンガン酸カリウムを添加
③	35℃で30分反応	35℃で2時間以上反応
④	水を加え、98℃で加熱攪拌	水を加え、室温以上で攪拌
⑤	過酸化水素を添加	過酸化水素を添加
⑥	濾過で精製	遠心分離で精製

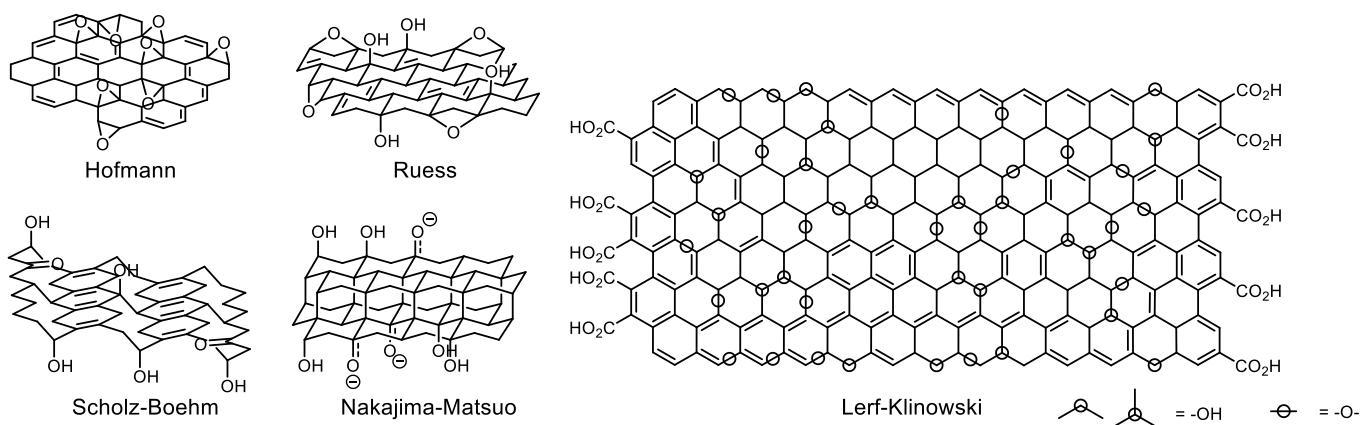


Figure 1. 提唱されているGOの構造

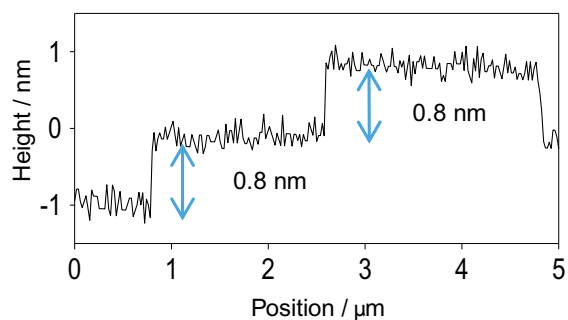
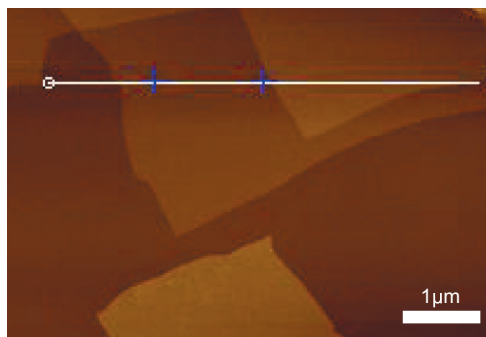
GOは、グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素材料（無機材料）のような物性に加え、高分子材料に似た物性を有している。そのため、赤外分光法（IR）、X線光電子分光法（XPS）、CHN有機元素分析、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型X線分析（EDX）、原子間力顕微鏡（AFM）、

透過型電子顕微鏡（TEM）、固体核磁気共鳴（固体NMR）、ラマン分光法、X線回折（XRD）などにより、特徴を把握することができる（Table 2）。Figure 2に、実際に我々が合成したGOの分析データを示す。

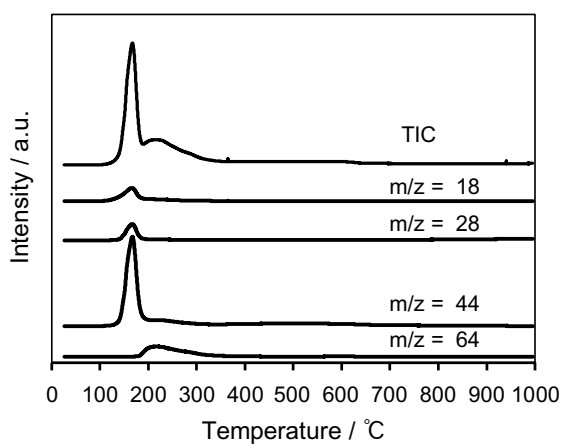
Table 2. GOの分析方法

分析方法	サンプル形状	得られる情報
FTIR	ペレット、膜	官能基の種類と大まかな存在割合
XPS	粉末、基板に分散液を滴下	表面官能基の種類と割合、純度
CHNS元素分析	粉末	元素組成、純度
SEM	SiO ₂ /Si基板に分散液を滴下	サイズ、層数（1～4層程度まで）
SEM-EDX	粉末	サイズ、元素組成、純度
AFM	mica基板に分散液を滴下	サイズ、厚み
TEM	専用グリッドに分散液を滴下	サイズ、欠陥の形状
固体NMR	粉末	官能基の種類と割合
Raman	粉末、膜	欠陥の量
XRD	粉末、膜	層間距離、残留黒鉛の有無
pH	分散液	硫酸の残留量（精製の程度）

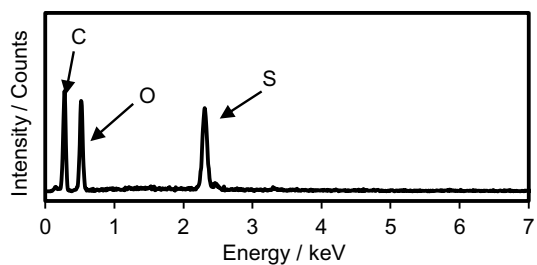
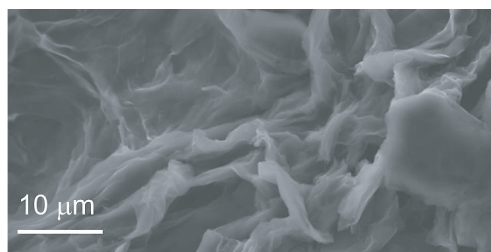
AFM



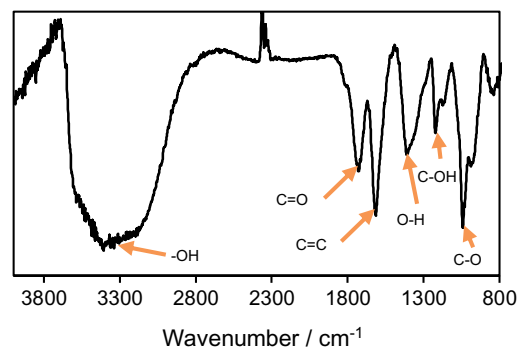
TPD-MS



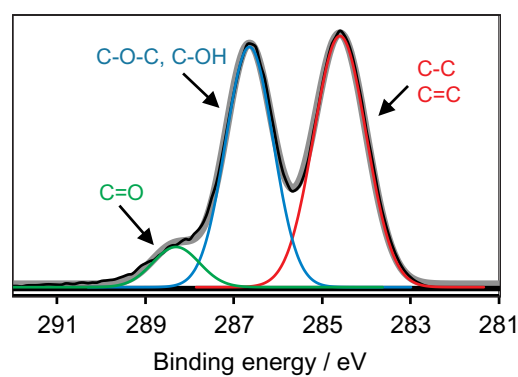
SEM-EDX



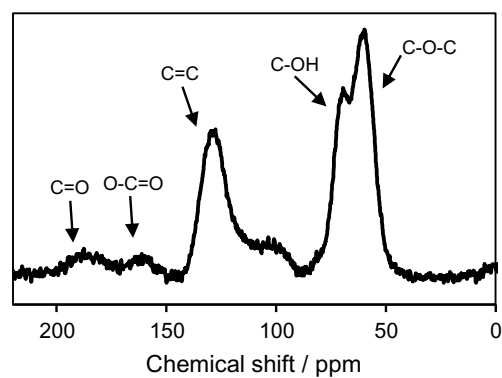
FT-IR



XPS (C 1s)



¹³C NMR



SEM

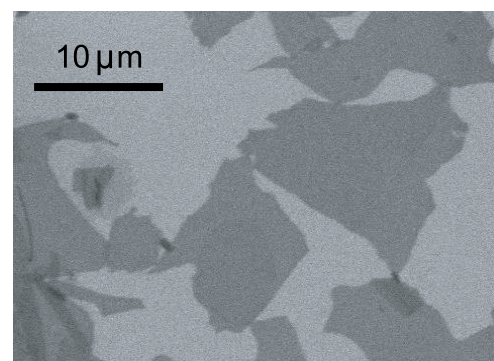


Figure 2. GOの分析例。IRはATR法で測定。

3. 酸化度の制御

酸素官能基の量や種類を変えると、GOの物性が変わる。GO複合体を作成する場合は、酸素官能基を足掛かりとするため、酸素含有量が多い方が良い。一方、GOの酸素官能基を還元により除去し、グラフェン類似物を得ることを目的とする場合は、還元しやすいヒドロキシ基とエポキシ基のみからなるGOを合成することが望ましい。GOに特定の酸素官能基のみを導入する技術は未だ確立できていないが、目的とする酸素官能基の量と割合を変える程度であれば、現在の技術でも対応できるようになってきた。

筆者らは、“黒鉛の酸化段階” および “GOの還元段階” の2通りの方法でGOの酸化度制御を行った³⁾。まず前者について、酸化剤である過マンガン酸カリウムの量を10段階で変化させることにより酸素含有量を約5%刻みで制御することに成功した。加える過マンガン酸カリウムと酸素含有量の関係を図に示す (Figure 3a)。XPS分析により、過マンガン酸カリウムの量を増加させるにつれて酸素官能基の割合が増加することが確認された (Figure 3b)。XRD分析

では、酸素含有量が50 wt%以下では、残存する黒鉛のピークが確認され、GOとの混合物であることがわかった。また $2\theta = 10^\circ$ 付近の由来のピークは酸素含有量が増加するに従って低角度側にシフトし、層間距離が拡張していくことが確認された (Figure 3c)。

酸素含有量が少ないGOは、薄膜化することができずATR法でのFTIR測定が困難である。そのため、各サンプルをKBr粉末と混合して錠剤化し、透過法にてFTIRを測定した。しかし、錠剤化が不十分なためか、満足いくスペクトルが得られていない (Figure 4)。GOをFTIR分析するためには、ATRが適しているようである。特に、十分酸化されて sp^2 結合が少なく、黒さを失ったGOはFTIRで分析しやすい。GOを2回酸化すると、酸素官能基の変換が起こり、C=O基の量が増大する。このような官能基変換においては、FTIRが威力を発揮する。XPSおよびNMRでも同じ結果が示唆された (Figure 5)。

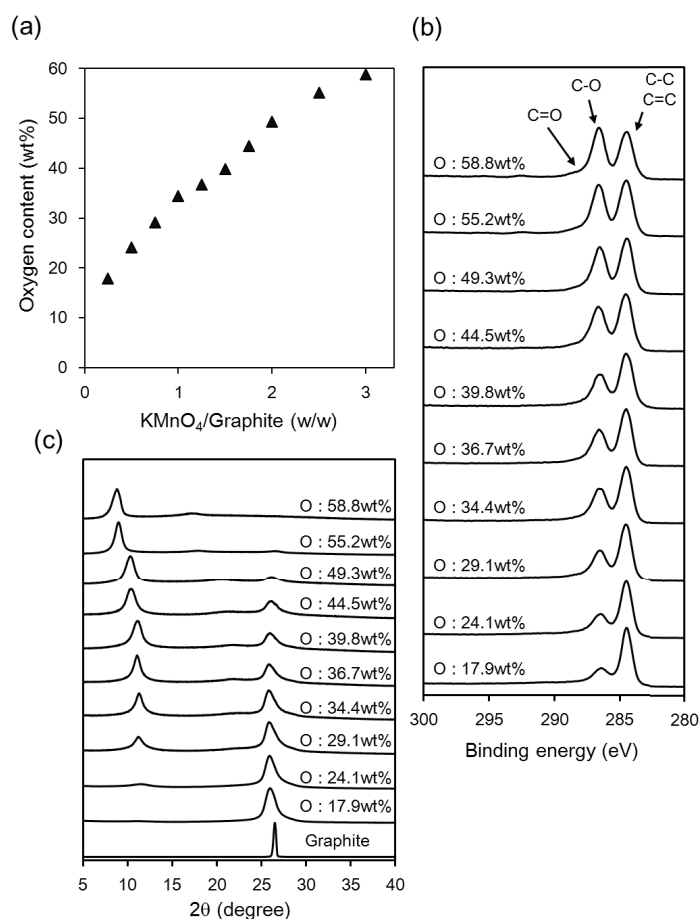


Figure 3. 酸化度が異なるGOの各種分析。

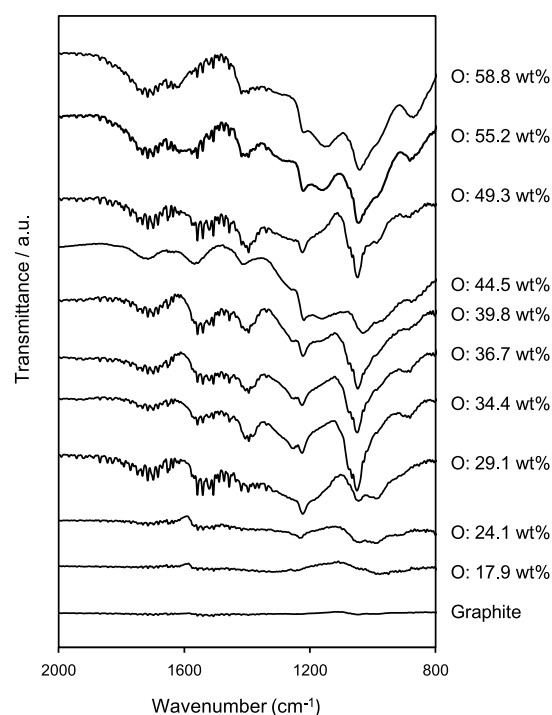


Figure 4. 酸化度が異なるGOのFTIRスペクトル (透過法にて測定)。

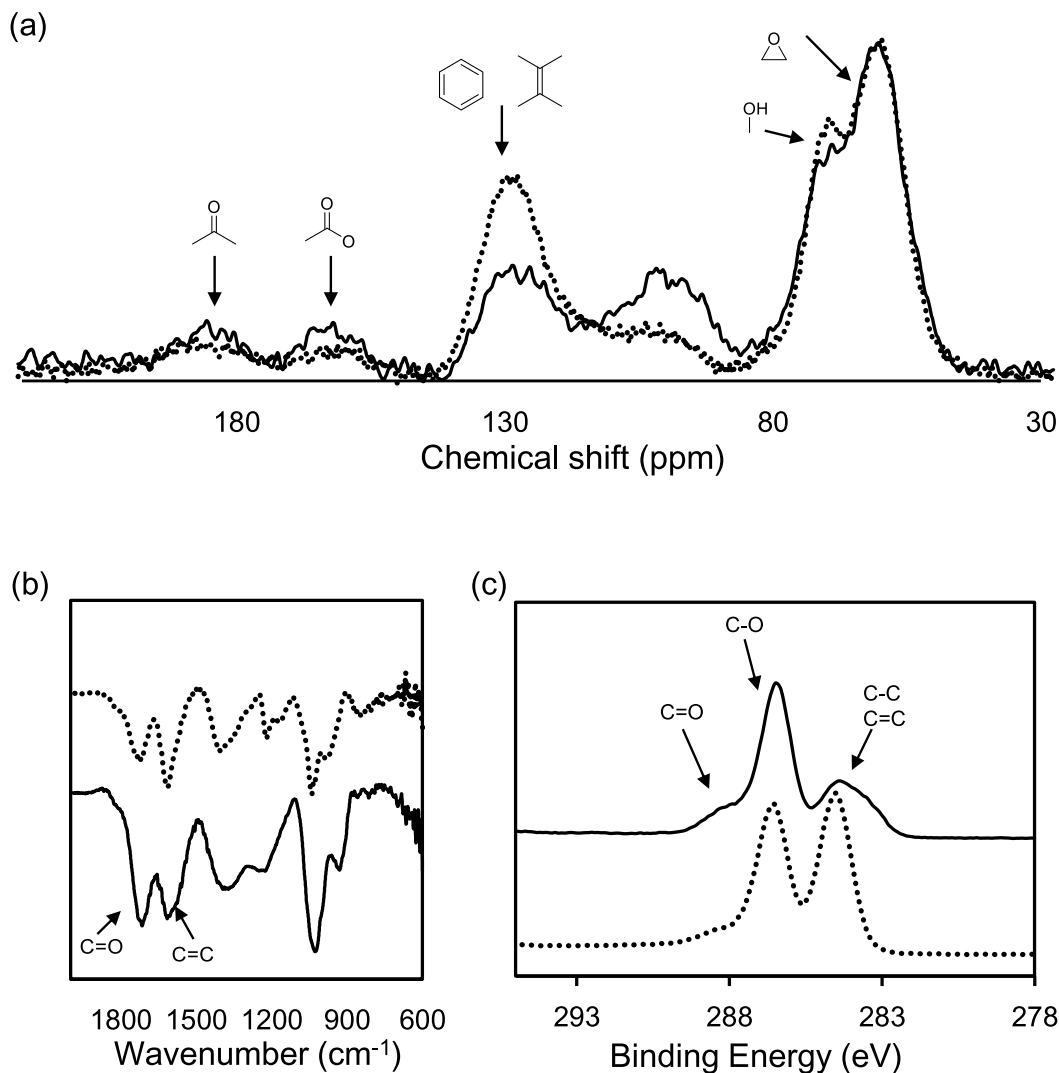


Figure 5. GOの (a) 固体NMR、(b) FTIR (ATR法)、(c) XPS解析。実線は2回酸化後、点線は通常のGO。

次に、“高度に酸化されたGO”を還元することによる酸素含有量の制御について説明する。還元剤であるヒドラジンの量を変えることにより、酸素含有量制御を行った結果を示す (Figure 6a)。この方法でも酸素含有量を約5 w%刻みで制御することに成功している。この条件ではヒドラジンの量をいくら増やしても、酸素含有量は10 w%以下に還元されなかった。得られた各GOについてXPSを測定すると、主にC-O結合が減少していることがわかった (Figure 6b)。XRDでは、 $2\theta = 10^\circ$ 付近のGOに対応するピークは、還元が進行するにつれて高角度側にシフトすることが確認された (Figure 6c)。これはGOの酸素官能基が除去されるに

つれて層間距離が縮小したことを表している。酸素含有量が30 w%付近になるとGOに由来するピークは消失し、 $2\theta = 20^\circ$ 付近にブロードなピークが観測されるようになる。これ以上還元を進行させてもピークは変化することはない、また黒鉛に由来するピークが出現することはない。

以上の結果から、酸化段階において酸化度制御を行ったものと還元段階で酸化度制御を行ったものでは、酸素含有量が同じ場合でも、結晶構造が異なる全く別の物質であることが明らかになった。それぞれのGOにおいて、電気伝導性、比表面積、キャパシタンス、酸化力などの諸物性は論文³⁾ (インターネットからオープンアクセス) に報告している。

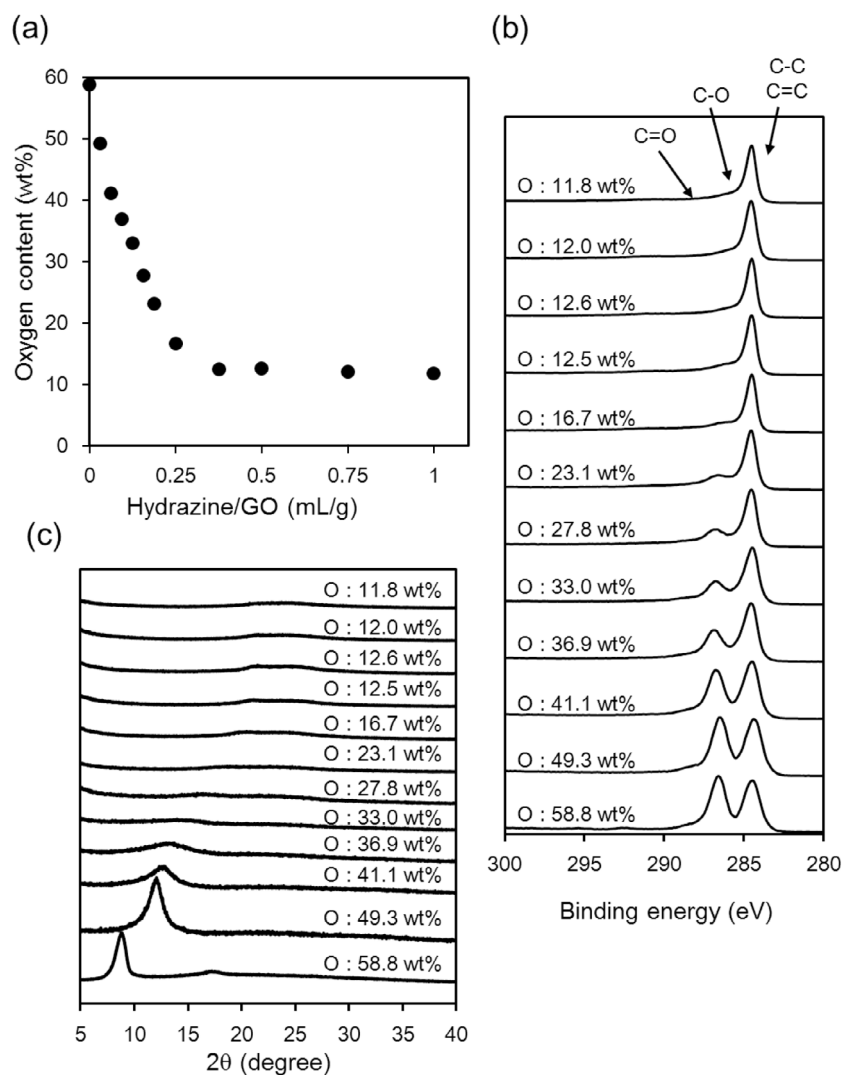


Figure 6. 還元により酸化度を制御したGO

4. おわりに

GOは原子レベルでの構造解析を行うことが難しく、現段階では平均構造や部分構造を知ることしかできない。Table 2にリストアップしたような複数の分析を駆使し、さらに電気伝導率、表面積、酸化力等を測定することで、手にしたGOをある程度規定することはできるようになった。これまでの経験で、GOのFTIR、元素分析、XRD、pHのデータ

が一致すれば、ほぼ同程度の物性を示すこともわかっていく。FTIRは、大掛かりな装置を必要とせず、測定も容易である。本稿の執筆を機に、これまで以上にFTIRに注力し、どのようなGOでも満足いくスペクトルを取得できる測定方法を確立したいと思っている。

参考文献

- 1) W. S. Hummers, JR., and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.
- 2) A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4477.
- 3) N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 21715.

FTIRのバリデーション

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 和田 潔

FTIR TALK LETTER Vol.4 (2006年)で、FTIRのバリデーションの方法についてお話ししました。その後、FTIRのハードウェアバリデーションのもとになっている各国薬局方が改正されましたので、改正点についてお話しします。

まず、FTIR TALK LETTER Vol.4のおさらいです。英語のvalidateには「(法的に)有効にする」といった意味があります。デパートなどで買い物した後、レジで駐車券に「無料」のスタンプを押してもらう(アメリカではValidと押されます)のも、英語ではvalidateといいます。装置に必要な検査をして、その装置が正しく動作していることを確認して、「使えますよ」と「有効にする」ということからvalidateは「正当性を立証する、～を認証する」という意味で使われ、名詞のvalidationも「検証、妥当性確認、確証、合法化」という意味で使われるようになりました。

実はバリデーションにはハードウェアとソフトウェアの2つが存在しますが、ここでは、FTIRのハードウェアのバリデーションについてお話ししましょう。

1. ハードウェアのバリデーション

FTIRのハードウェアのバリデーションとは、FTIRが正しく動作していることを検査・確認する方法といえます。FTIRではパワースペクトルに装置の状態が現れることが多いので、パワースペクトルの形状や大きさを確認するのが簡単な方法として使われます。当社のFTIR装置でも日常点検として、パワースペクトルの形状と大きさの確認を採用しています。

より細かくFTIRを検査する方法として、いくつかの公的機関が規格を出しています。工業系の規格として日本工業規格(JIS)、American Society for Testing and Materials (ASTM、アメリカ版のJIS)など、薬局方では日本薬局方(JP)、ヨーロッパ薬局方(EP)、アメリカ薬局方(USP)、中国薬局方(ChP)に規定があります。当社では、FTIRのハードウェアのバリデーションの方法として、工業目的で手順がはっきり定められていないJIS・ASTMによる手法ではなく、製薬業界向けで手順や規格がはっきり定められている薬局方に基づいたバリデーション方法を採用しています。

今回は、最新の各国薬局方の規格を見てみましょう。

2. 日本薬局方

第十七改正日本薬局方の「一般試験法 赤外吸収スペクトル測定法」の中の、装置及び調整法に記載されています。分解、波数精度、波数再現性、透過率再現性という4つの検査項目に対して、手順と規格値が定められています。

3. ヨーロッパ薬局方

ヨーロッパ薬局方8の「Absorption Spectrophotometry, Infrared」の「Control of resolution performance」と「Verification of the wavenumber scale」に記載されています。分解、波数精度の2つの検査項目に対して、手順と規格値が定められています。日本薬局方にある再現性の検査はありません。ヨーロッパ薬局方4までは、日本薬局方と同じ規格でしたが、ヨーロッパ薬局方5より、FTIRの「分解」の規格が吸光度になり、「波数精度」の規格がすべての波数で $\pm 1.0\text{cm}^{-1}$ になりました。

4. アメリカ薬局方

アメリカ薬局方では、今までは、「851 SPECTROPHOTOMETRY AND LIGHT-SCATTERING」の中で規定されていましたが、FTIRについては「具体的な使用法は、製造メーカーの取扱説明書等に従いなさい」と書かれていました。

2015年にアメリカ薬局方38が発行され、「854 MID-INFRARED SPECTROSCOPY」が追加されました。この中の「QUALIFICATION OF IR SPECTROPHOTOMETERS」に「WAVENUMBER ACCURACY」(波数精度)の検査項目があり、ヨーロッパ薬局方の波数精度と同じ波数、精度の検査を要求しています。

2016年5月までは、経過処置により「851」による検査も有効でしたが、現在は「854」による検査が求められています。

5. 中国薬局方

中国薬局方の「Appendix IV C Infrared Spectrophotometry」の「Equipment and Calibration」に記載されています。分解、波数精度、ピーク分離機能の3つの検査項目に対して、手順と規格値が定められています。このうち、波数精度の検定波数は日本・ヨーロッパ・アメリカ薬局方とも異なる波数を指定しており、ピーク分離機能は中国薬局方独自の検査項目です。

6. 薬局方準拠バリデーションプログラムの内容

それでは、IRTracer-100/IRAffinity-1Sで採用されている各国薬局方に対応したバリデーションプログラムを紹介します。検査する項目は、パワースペクトル、分解、波数精度、波数再現性、透過率（吸光度）再現性、ピーク分離機能（中国薬局方のみ）で、測定結果と規格値を比較することで装置の性能を検査します。なお、アメリカ薬局方に

基づくバリデーションは、ヨーロッパ薬局方準拠のバリデーションプログラムを使用します。

バリデーション用の試料としては、「厚さ約0.04mmのポリスチレン膜（日本薬局方）」を使用します。

パワースペクトル

FTIRの最も基本的な性能評価はパワースペクトルの大きさで行うことができます。指定された波数におけるパワースペクトルが規格値より大きいかどうかを判定し、指定されたすべての波数で規格値を上回っていれば正常です。

分解

分解については、「厚さ約0.04mmのポリスチレン膜の吸収スペクトルを測定し、得られた吸収スペクトル」について、以下のように検査します。それぞれの縦軸値の差を判定し、両方とも規格値を上回っていれば合格と判定されます。

	日本薬局方	ヨーロッパ薬局方	アメリカ薬局方	中国薬局方
2870cm ⁻¹ 付近の極小と2850cm ⁻¹ 付近の極大における縦軸値の差	透過率18%以上	吸光度0.33より大きい	規格なし	透過率18%以上
1589cm ⁻¹ 付近の極小と1583cm ⁻¹ 付近の極大における縦軸値の差	透過率12%以上	吸光度0.08より大きい	規格なし	透過率12%以上

波数精度

波数精度については、ポリスチレンスペクトルのピーク波数が指定された許容範囲にあることで検査します。指定されたすべてのピーク波数が許容範囲に入っていれば合格と判定されます。

日本薬局方	ヨーロッパ薬局方 アメリカ薬局方	中国薬局方
3060.0 (±1.5) cm ⁻¹	3060.0 (±1.0) cm ⁻¹	3027 (±1.5) cm ⁻¹
2849.5 (±1.5) cm ⁻¹	2849.5 (±1.0) cm ⁻¹	2851 (±1.5) cm ⁻¹
1942.9 (±1.5) cm ⁻¹	1942.9 (±1.0) cm ⁻¹	1601 (±1.0) cm ⁻¹
1601.2 (±1.0) cm ⁻¹	1601.2 (±1.0) cm ⁻¹	1028 (±1.0) cm ⁻¹
1583.0 (±1.0) cm ⁻¹	1583.0 (±1.0) cm ⁻¹	907 (±1.0) cm ⁻¹
1154.5 (±1.0) cm ⁻¹	1154.5 (±1.0) cm ⁻¹	
1028.3 (±1.0) cm ⁻¹	1028.3 (±1.0) cm ⁻¹	

波数再現性

波数の再現性について日本薬局方に以下のように記載されています。

透過率および波数の再現性は、ポリスチレン膜の3000～1000cm⁻¹における数点の吸収を2回繰り返し測定するとき、…、波数の差は3000cm⁻¹付近で5cm⁻¹以内、1000cm⁻¹付近で1cm⁻¹以内とする。

このプログラムではピーク波数を3点指定し、各点での実際のピーク波数をポリスチレン膜（フィルム）の2回の測定において求め、それらの間の誤差が許容範囲内にあるかどうかで判定します。指定された波数のピーク波数がすべて許容範囲に入っていれば合格と判定されます。なお、ヨーロッパ薬局方、アメリカ薬局方、中国薬局方には波数再現性は記載されていませんが、日本薬局方の基準を元にして検査を行っています。

3060.0 (±5) cm⁻¹
1601.2 (±1) cm⁻¹
1028.3 (±1) cm⁻¹

透過率（吸光度）の再現性

透過率の再現性については、日本薬局方に以下のように記載されています。

透過率および波数の再現性は、ポリスチレン膜の3000～1000cm⁻¹における数点の吸収を2回繰り返し測定するとき、透過率の差は0.5%以内とし、…とする。

このプログラムではピーク波数を3点指定し、各点での透過率を2回の測定において求め、それらの間の誤差が許容範囲内にあるかどうかで判定します。透過率の差が許容範囲にすべて入っていれば合格と判定されます。なお、ヨーロッパ薬局方、アメリカ薬局方、中国薬局方には透過率（吸光度）再現性は記載されていません。中国薬局方用のバリデーションプログラムは日本薬局方と同じ規格で、ヨーロッパ薬局方のバリデーションプログラムでは吸光度の規格で検査を行っています。

日本薬局方 中国薬局方	ヨーロッパ薬局方
3060.0 cm ⁻¹ : ±0.5%	3060.0 cm ⁻¹ : ±0.03
1601.2 cm ⁻¹ : ±0.5%	1601.2 cm ⁻¹ : ±0.05
1028.3 cm ⁻¹ : ±0.5%	1028.3 cm ⁻¹ : ±0.03

ピーク分離機能

中国薬局方には、「3110cm⁻¹～2850cm⁻¹の波数範囲に7本のピークが分離されている分解能が必要」と記載されています。中国薬局方に各々のピークの具体的な波数は記載されていませんが、このプログラムでは、実際のピーク波数に合わせて、次の範囲内にピークが存在することを確認する検査を行っています。

3102.63 (±5.0) cm⁻¹
3082.38 (±5.0) cm⁻¹
3060.20 (±5.0) cm⁻¹
3025.48 (±5.0) cm⁻¹
3001.37 (±5.0) cm⁻¹
2921.32 (±5.0) cm⁻¹
2849.95 (±5.0) cm⁻¹

プログラムの動作

日本薬局方、ヨーロッパ/アメリカ薬局方、中国薬局方に対応したバリデーションプログラムは、IRTracer-100/IRAffinity-1Sを制御するLabSolutions IRソフトウェアに標準で搭載されています。LabSolutions IRのランチャー画面のメニューから選ぶだけで実行でき、画面に表示されるメッセージに従うだけで操作ができます。ポリスチレンフィルムが搭載されている外部光束取り出しキットを使用すると全自動で検査ができます。

測定が終了すると、検査結果をまとめたレポートが自動的に印刷されます。

5分程度しかかからない検査ですので、日常点検の代わりに実行することもできます。

検査に使用するポリスチレンフィルム

検査に使用するポリスチレンフィルムは、当社のFTIRに同梱されているものを使用できます。しかし、トレーサビリティが必要な場合は、NIST (National Institute of Standards and Technology、アメリカ国立標準研究所)の標準ポリスチレンフィルムSRM 1921b - Infrared Transmission Wavelength Standard (Polystyrene Film) や、その準拠品 (Secondary standard) をご使用ください。

SRM 1921bには、厚さ約38μm、直径25mmのポリスチレンフィルムが5×11cmの紙製のホルダーに取り付けられています。付属のCertificate (保証書) には、取り扱い方法や保管方法、有効期限などが記載されています。準拠品はICL (International Crystal Laboratories) 社などが供給しており、日本では島津ジーエルシーから

販売されています。

使わないときはポリスチレンフィルムに付属のカバーをしてデシケーターで保管してください。また、ポリスチレンフィルム表面に触らないようにし、ほこりは乾燥したきれいな空気で吹き飛ばすようにしてください。当然ですが、傷ついたものや汚染されたポリスチレンフィルムは有効ではありません。

参考

日本薬局方

<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000066530.html>

ヨーロッパ薬局方

<https://www.edqm.eu/>

アメリカ薬局方

<http://www.usp.org/>

NIST

<http://www.nist.gov/>

ICL (International Crystal Laboratories) 社

<http://www.internationalcrystal.net/iclsite3/home1.htm>

島津ジーエルシー

<https://solutions.shimadzu.co.jp/glc/index.html>

<https://solutions.shimadzu.co.jp/glc/catalog/pdf/760-763.pdf>



AIM-9000 自動不良解析システム

新しい赤外顕微鏡

—広視野カメラの利便性—

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター 谷口 博和

この度、当社は「自動不良解析システム」として新しい赤外顕微鏡AIM-9000を発売いたしました。AIM-9000は、不良解析の一連の作業をより簡単に素早く行えるよう、様々な新機能を搭載しています。その中でも、サンプルの広視野観察を可能とした「広視野カメラ」の機能とその利便性をご紹介します。

1. はじめに

赤外顕微鏡を使用して微小な異物などの赤外スペクトルを取得するには、概略、次のような作業工程となります。

- ①必要に応じて前処理
- ②測定対象物を赤外顕微鏡のステージにセットして測定すべき箇所を視野に入れる
- ③測定箇所を選定して測定範囲（アパーチャ）を設定
- ④BKG測定およびサンプル測定

その際に、最も作業時間を要する工程のひとつが②の作業です。特に赤外顕微鏡の操作が不慣れな方や、使用頻度が少ない方にとっては、最初につまずきやすい工程です。この点に鑑みて開発されたのが「広視野カメラ」です。

2. 広視野カメラとは

一般的な赤外顕微鏡に搭載されているカメラ（顕微カメラ）は、赤外スペクトルの測定に使用する反射対物鏡を

通して画像観察しており、視野サイズは数百 μm 角程度と非常に狭いため、測定対象物を探すことに多くの時間を必要とします。

新しい顕微鏡では、従来の顕微カメラに加えて広視野の観察を可能にしたカメラ（広視野カメラ）を合わせて搭載することで、より速く測定対象物を探すことが可能になりました。Fig. 1は電子基板の表面を広視野カメラにより観察した画像です。広視野カメラは目視サイズ（ $10\times 13\text{ mm}$ ）の視野で観察が可能で、さらに最大5倍（ $2.0\times 2.6\text{ mm}$ ）のズーム機能も備えています。

また、Fig. 2はFig. 1の電子部品の表面を高倍率の顕微カメラに切り替えて観察した画像です。顕微カメラは広視野カメラと位置情報を共有していますので、切り替えにより視野がずれることなくスムーズに観察を続けることが可能です。さらに顕微カメラにも10倍ズーム（ $0.03\times 0.04\text{ mm}$ ）機能を備えていますので、広視野カメラの視野からトータル約330倍ズームを実現しています。

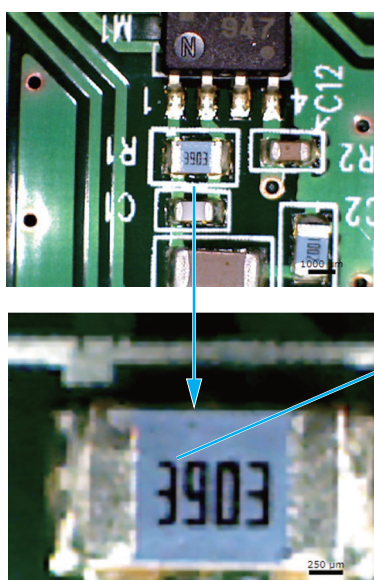


Fig. 1 広視野カメラの画像

上: 視野 $10\times 13\text{ mm}$

下: 視野 $2\times 2.6\text{ mm}$ (5倍ズーム)

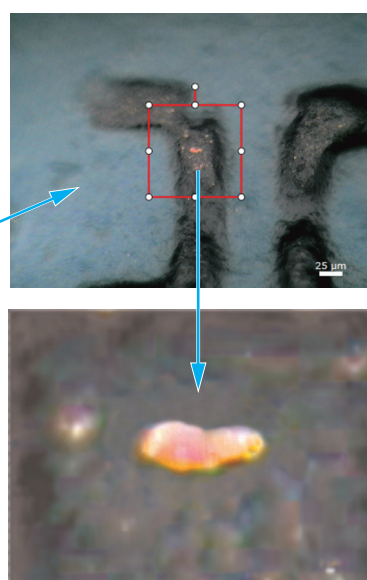


Fig. 2 顕微カメラの画像

上: 視野 $0.3\times 0.4\text{ mm}$

下: 視野 $0.03\times 0.04\text{ mm}$ (10倍ズーム)

3. 広視野カメラによる観察事例

よくご存じの10円硬貨には平等院の鳳凰堂が記されていますね。今、赤外顕微鏡をお持ちのお客様は、この鳳凰堂の屋根にある鳳凰を、スムーズに赤外顕微鏡の視野に入れることができるでしょうか？

Fig. 3はステージにセットした10円硬貨を反射対物鏡（カセグレン）を通して顕微カメラにより観察している状況です。実際の作業では、反射対物鏡から照射される光の位置や収束度合を確認しながら、ステージのXY方向（視野の左右上下）とZ方向（フォーカス）を操作します。これらXY方向とZ方向の両方をうまく操作しなければ、対象物は視野に入ってきません。

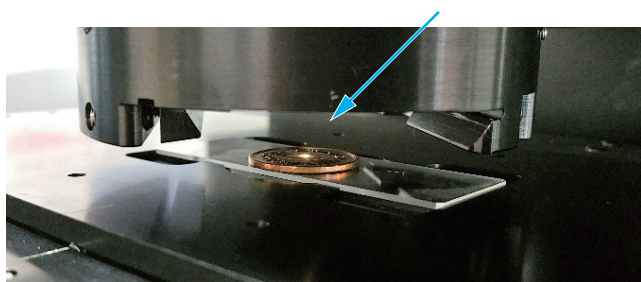


Fig. 3 ステージにセットした10円硬貨を
反射対物鏡（カセグレン）を通して観察

次に、広視野カメラを使用してみます。Fig. 4は10円硬貨を広視野カメラにより観察している状況です。ステージは最下部にあり、まだフォーカスは調整していません。Fig. 5はこの状態での広視野カメラによる観察画像です。10円硬貨の図柄が概ね確認できます。

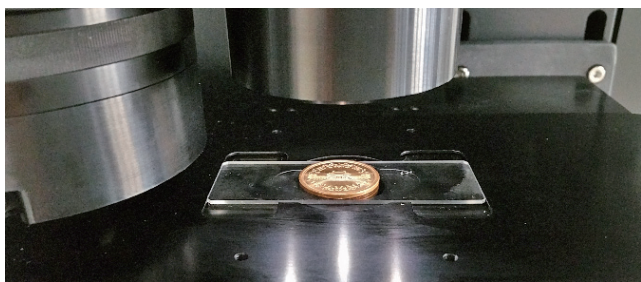


Fig. 4 ステージにセットした10円硬貨を
広視野カメラにより観察

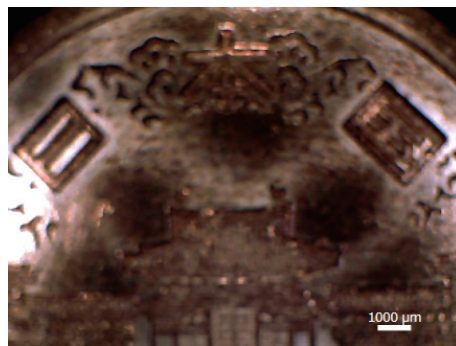


Fig. 5 広視野カメラによる10円硬貨の観察画像
（フォーカス調整前）

フォーカスを調整して鳳凰堂の中央部をダブルクリックすれば、ダブルクリック位置が画面の中央に移動し、Fig. 6のように鳳凰堂の鮮明な画像が得られます。

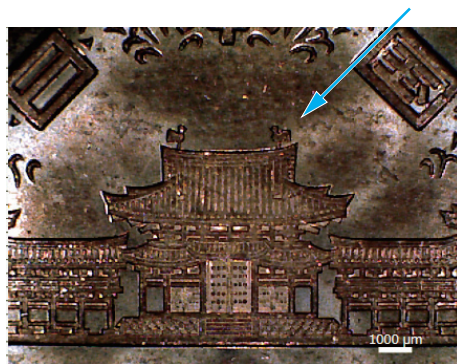


Fig. 6 広視野カメラによる10円硬貨の観察画像
（フォーカス調整後）

屋根の鳳凰をダブルクリックすれば、鳳凰が画面中央に移動します。画像のデジタルズーム機能を用いればFig. 7のように鳳凰の概形も見えてきます。



Fig. 7 広視野カメラによる鳳凰のズームアップ画像

さらに鳳凰の頭部をダブルクリックして画面中央にセットし、広視野カメラから反射対物鏡の視野（顕微カメラ）に切り替えます。広視野カメラと顕微カメラの位置情報は共有されていますので、切り替えにより視野がずれることなくスムーズに観察を続けることができます。Fig. 8の上側は顕微カメラに切り替えた直後の画像です。少しフォーカスを調整するだけで、Fig. 8の下側のように鳳凰頭部の鮮明な画像をスムーズに得ることができます。

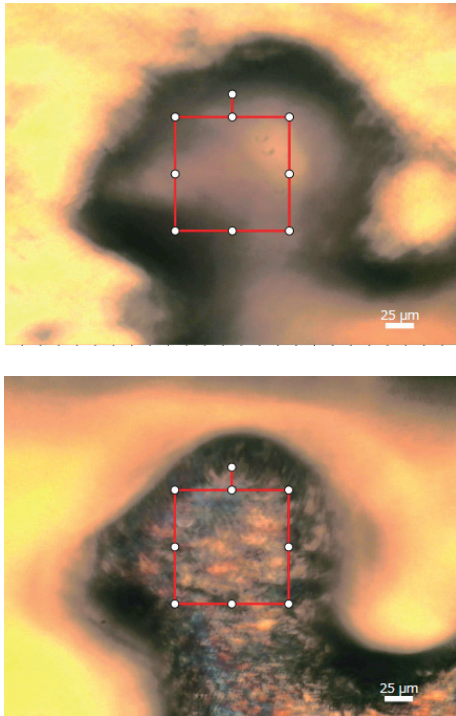


Fig. 8 顕微カメラによる鳳凰頭部の画像
上:フォーカス調整前 下:フォーカス調整後

4. 広視野カメラを利用した分析事例

金属板に付着した茶褐色物質の分析事例をご紹介します。Fig. 9は広視野カメラによる金属板表面の観察画像です。茶褐色の付着物が相互に数mm離れて点在している状況がわかります。この画像は、ソフトウェア画面上でキャプチャ画像として保持することも可能です。

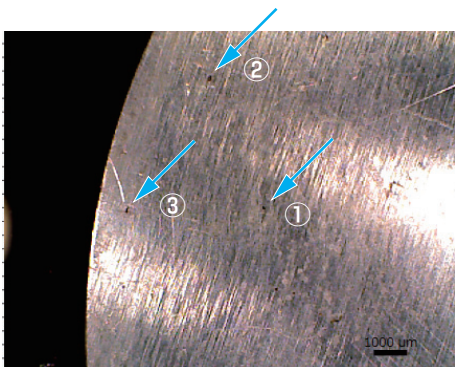


Fig. 9 広視野カメラによる金属板表面の画像

Fig. 9の付着物①に注目して画面上でダブルクリックし、さらにズームアップすれば、Fig. 10のように付着物の概形をより鮮明に確認することもできます。

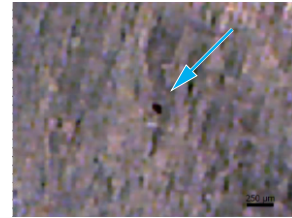


Fig. 10 広視野カメラによる付着物のズームアップ画像

次に広視野カメラから顕微カメラに視野を切り替えます。フォーカスが多少ずれていても対象物は必ず顕微カメラの視野範囲にありますので、ステージのXY方向を操作する必要はありません。フォーカス調整に専念して操作することにより、Fig. 11のように確実に付着物の鮮明な画像を得ることができます。BKG測定範囲（黄色枠）とサンプル測定範囲（赤色枠）を指定して反射法で測定しました。なお、アパーチャサイズは30×30 μm、積算回数は40回に設定しました。Fig. 12は得られたスペクトルです。

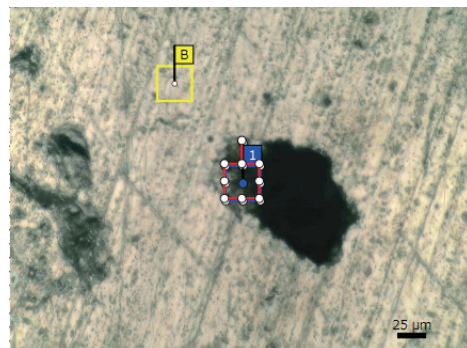


Fig. 11 顕微カメラによる付着物①の画像と測定範囲のセット

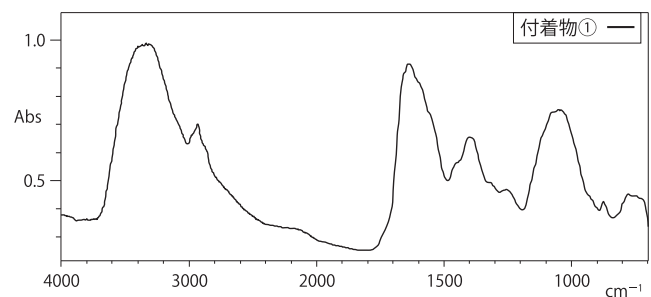


Fig. 12 付着物①の赤外スペクトル

次に付着物②の測定に移る場合、Fig. 13の上側のように広視野カメラによるキャプチャ画像を利用することができます。付着物②をダブルクリックすれば、顕微カメラの視野に付着物②が入ってきますので、Fig. 13の下側のようにフォーカスを微調整するだけでスムーズに測定を開始することができます。

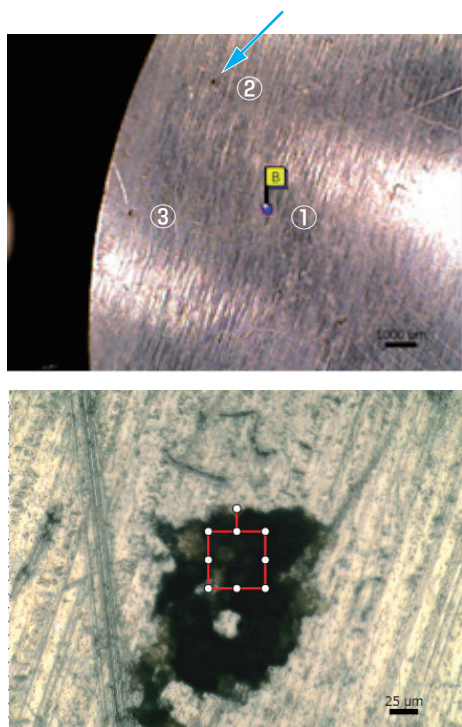


Fig. 13 広視野カメラによるキャプチャ画像(上)と顕微カメラによる付着物②の画像(下)

このような流れの作業で3つの付着物のスペクトルをスムーズに得ることができました。Fig. 14の上側は、3つの付着物の測定結果の重ね描きです。3つの付着物のスペクトルは類似しています。スペクトル検索の結果、付着物はFig. 14の下側に示すカルボキシメチルセルロースナトリウムに近いことがわかりました。

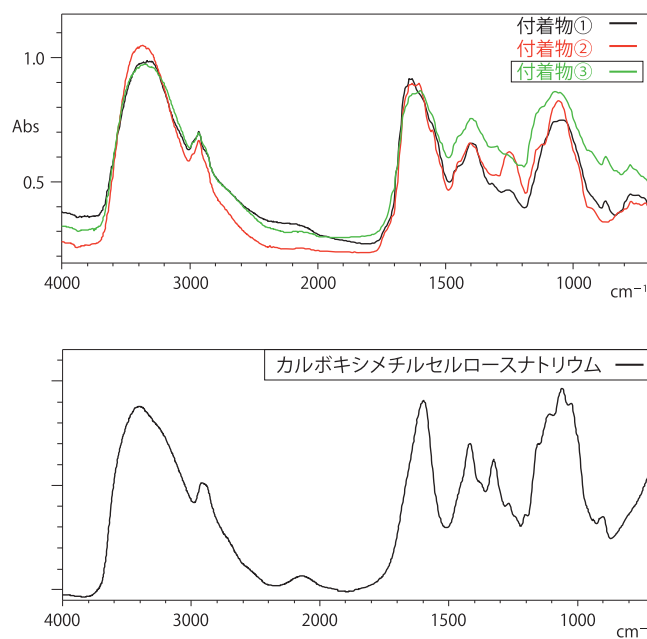


Fig. 14 3つの付着物の赤外スペクトル重ね描き(上)とカルボキシメチルセルロースナトリウムのライブラリスペクトル(下)

5. おわりに

赤外顕微鏡の操作に不慣れな方に対して、少しでも負荷を軽減すべく開発された広視野カメラですが、実際に使用してみると、操作経験の長い当社のオペレータにとってもその利便性を十分に実感することができます。結果として、お客様からの依頼分析や立会分析の作業効率が大幅にアップしました。新しい赤外顕微鏡を皆様にも実感していただければ幸いです。

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

赤外顕微鏡 AIM-9000

自動不良解析システム

Automatic Failure Analysis System

NEW



ついに不良解析は自動で行う時代へ

広視野カメラ

異物自動認識

自動定性

高感度

異物分析

表面分析

微小部分分析

SHIMADZUが目指したものはすべての人をサポートする解析システム

不良解析の一連の作業をより簡単に素早く行えるよう自動化しました。
この一台に不良解析のノウハウのすべてを集約し、分析者を強力にサポートします。

原因追究への3つのステップ

見る

可視デジタル330倍ズーム

測る

異物自動認識システム

判る

異物解析プログラム



IRTracer-100 + AIM-9000



IRAffinity-1S + AIM-9000

FTIR
TALK LETTER

Vol. 27
September 2016

発行日 ● 2016年9月26日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp