

エクステンデッド・アブストラクト

フーリエ変換赤外分光を用いた表面分析例の紹介

土淵 毅*

(株) 島津製作所 分析計測事業部 応用技術部 京都アプリケーション開発センター
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

*tcbc@shimadzu.co.jp

(2008年7月2日受理; 2008年7月22日掲載決定)

フーリエ変換赤外分光には様々な測定手法があるが、試料表面や薄膜の分析には全反射 (ATR) 法や高感度反射法が有効である。また、赤外顕微鏡による ATR 法では微小部の表面分析が可能である。本報では、フィブリノーゲン単分子膜など、これらの測定手法を用いて行なった薄膜の分析例を紹介する。

Applications of Surface Analysis with Fourier Transform Infrared Spectrometer

Tsuyoshi Tsuchibuchi*

Shimadzu corporation Analytical applications department
1 Nishinokyo-Kuwaharatyo Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511, Japan

*tcbc@shimadzu.co.jp

(Received: July 2, 2008; Accepted: July 22, 2008)

Fourier Transform Infrared Spectrometer includes a variety of measurement techniques, such as attenuated total reflection (ATR) and reflection absorption spectroscopy (RAS), which are effective for analysis of both surfaces and thin films. In addition, performing ATR together with an infrared microscope enables surface analysis of minute areas. This report introduces thin-film analysis applications, such as the measurement of Fibrinogen monomolecular films using these two techniques.

1. はじめに

赤外スペクトルは試料の分子振動に基づく情報を与えており、得られた吸収ピークから官能基に関する情報が得られ、スペクトルパターンの比較によって物質の同定・定性が行なえる。また吸収ピークの強度から目的成分や官能基の量を分析することができる。フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) には様々な測定手法があり、分析目的や測定対象の状態などに応じて選択することができる[1,2]。試料表面や表面薄膜の分析には全反射 (ATR) 法や高感度反射法が有効であり様々な分野で用いられている。本報では、上記測定方法や赤外顕微鏡を用いて行なった試

料表面の分析例を紹介する。

2. 金メッキ上フィブリノーゲン薄膜の分析

フィブリノーゲンは血液中に含まれる水溶性タンパクで分子量は約 34 万、直径 9 nm、長さ 45 nm の棒状分子である。このフィブリノーゲンの金メッキ上単分子膜を入射角度 80°の高感度反射法で測定した測定結果をFig. 1 に示す。1666, 1545 cm^{-1} 付近のアミド I, アミド II や 3312 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動などがはっきりと確認できる。

Fig. 2 は金メッキ上にヒドロキシアパタイト (厚さ 10 nm 程度) とフィブリノーゲン単分子膜を積層

(金/ハイドロキシアパタイト/フィブリノーゲン)した試料の測定結果である。ハイドロキシアパタイト (1100 cm^{-1} 付近) とフィブリノーゲンのピークが明瞭に現われている。

この試料の測定では、試料に照射された赤外光はフィブリノーゲン表面やフィブリノーゲンとハイドロキシアパタイトとの界面でも反射するが、金からの反射光に比べるとその量はきわめて小さいため、得られたスペクトルはフィブリノーゲン層とハイドロキシアパタイト層を透過し金表面で反射した光による反射吸収スペクトルと考えることができる。

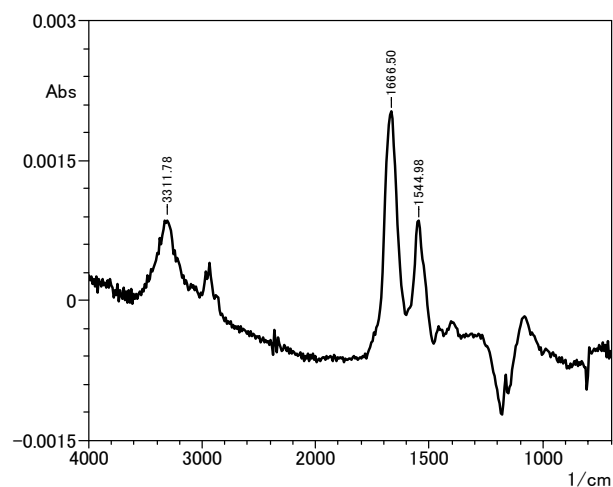


Fig. 1. RAS spectrum of Fibrinogen monomolecular film deposited on a gold-plated mirror.

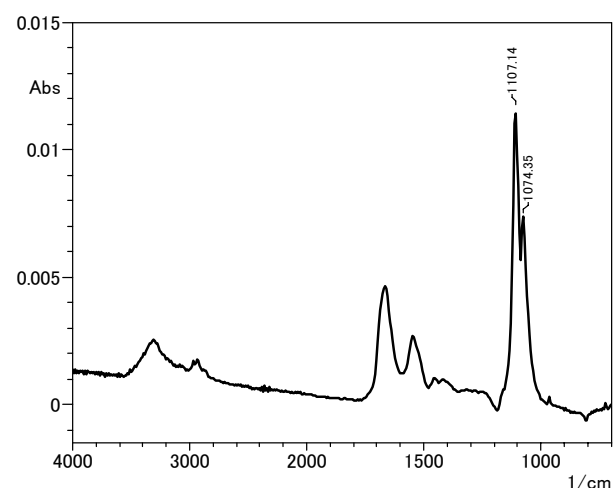


Fig. 2. RAS spectrum of Hydroxyapatite-Fibrinogen laminated film deposited on a gold-plated mirror.

3. ハイドロキシアパタイト上フィブリノーゲン薄膜の分析

ハイドロキシアパタイト上フィブリノーゲン単分子膜を上記と同様に入射角度 80° の高感度反射法で測定した結果を Fig. 3 に示す。ハイドロキシアパタイトは表面を鏡面研磨した焼結板を用いた。また、リファレンスにも同様のハイドロキシアパタイトを用いた。

ハイドロキシアパタイトの反射率は金などの金属よりも低いため、ハイドロキシアパタイト上膜の反射スペクトルはハイドロキシアパタイト表面での反射光だけでなく膜表面での反射光の影響も受けることになる。Fig. 3 の $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近にピーク状のものが見られるが、これらはハイドロキシアパタイトの反射スペクトルの残差である。ハイドロキシアパタイトの吸収領域において、リファレンス測定とサンプル測定とで反射スペクトルが一致していれば相殺されるが、フィブリノーゲン膜表面での反射による影響のため両者は一致せず、その結果残差となってスペクトル上に現われている。

Fig. 3 中の図は $1900\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 付近の拡大図である。アミド I, II のピークが逆転していることが分かる。ハイドロキシアパタイトは $1800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の領域に大きな吸収を持たないため、その反射率に大きな変動はないが、フィブリノーゲンは大きな吸収を持つため、この波数域において反射率が大きく変動する。その結果としてアミド I, II のピークが逆転したと考えられる。

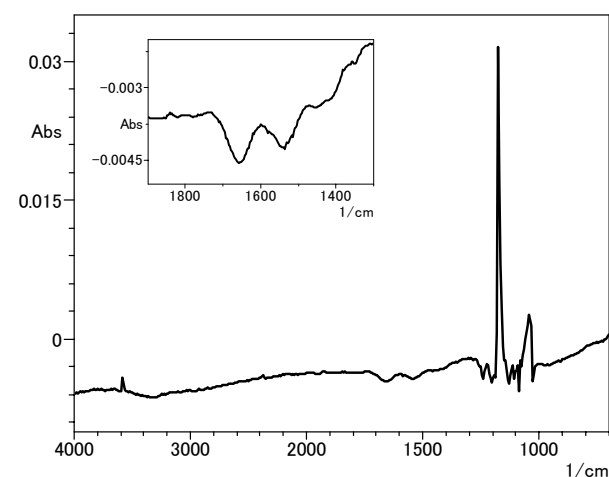


Fig. 3. RAS spectrum of Fibrinogen monomolecular film deposited on a Hydroxyapatite plate.

Fig. 4に同じ試料に対しGeプリズムを用いた1回反射ATR法で測定した結果を示す。1084, 1016, 962 cm^{-1} 付近のピークはハイドロキシアパタイトによるピークである。Fig. 4中の図は1900~1300 cm^{-1} 付近の拡大図である。高感度反射法では逆転したアミドI, IIのピークが正常に得られていることがわかる。

高感度反射法は金属表面薄膜を簡便かつ非接触で測定できる大変有効な方法だが、基材が金属以外の場合はピーク強度が弱い、ピークが歪む・逆転する、等の問題が起こりえる。1回反射ATR法は試料とプリズムとの接触が不可欠だが、基材が金属以外の場合でも測定することが可能である。

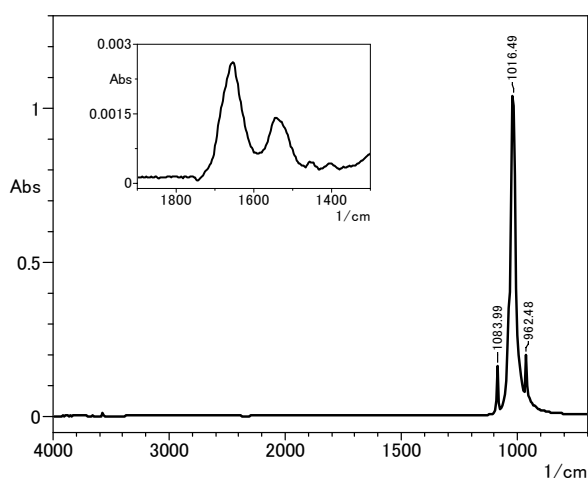


Fig. 4. ATR spectrum of Fibrinogen monomolecular film deposited on a Hydroxyapatite plate.

4. 赤外顕微鏡によるガラス基板上付着物の分析

赤外顕微鏡は試料サイズ約10 μm までの微小物、微小領域の赤外スペクトルを測定することができ、測定対象(試料)の状態や分析目的に合わせて、透過法、正反射法、ATR法などの測定手法を選択することができる。最近では測定感度の改善だけでなく試料ステージや可変アパーチャの自動化などによる操作性の向上もあって様々な分野で異物分析などの不良解析にも利用されている。

測定対象が試料表面に存在しATRプリズムと密着させることができれば、サンプリングなどの前処理をせずに赤外顕微鏡によるATR法を用いて測定することができる。異物の厚さがATR法におけるもぐり込み深さ(数 μm 程度)よりも厚い場合は基材による影響を受けることなく測定できるため、基材の材質による制限はない。もぐり込み深さよりも薄

い場合は基材による影響を受けるものの、多くの場合は基材のATRスペクトルとの差スペクトルを求めることでその影響を除去できる。また、ATR法はサンプリングが困難なくらい薄い異物や表面の測定に有効である。

Figs. 5, 6はガラス基板上に曇りのような付着物が見つかったことから行なった分析の結果である。Fig. 5の顕微鏡写真からこの曇りの原因は微小な点状の物質が付着したためであることがわかる。この点状の付着物と付着のないガラス表面を赤外顕微鏡を用いたATR法(Geプリズム)で測定した。付着物が薄いため、そのATRスペクトルはガラスによる影響(1250 cm^{-1} 以下)を受けているが、1300 cm^{-1} 以上に付着物によるピークが確認できる。Fig. 6は付着物

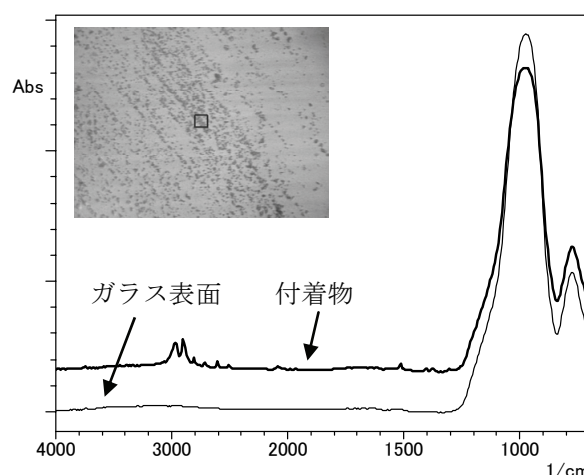


Fig. 5. Photograph of contaminants and ATR spectra of contaminants on a glass plate (square area in photo: $20 \times 20 \mu\text{m}^2$).

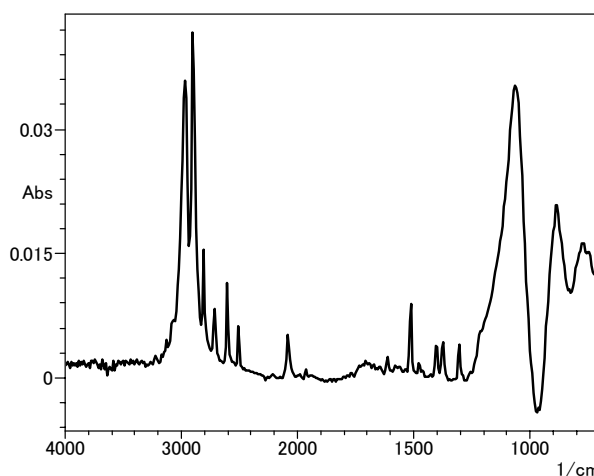


Fig. 6. Difference spectrum of contaminant spectra on a glass plate.

とガラス表面の差スペクトルである。1250 cm⁻¹以下にガラスによる残差があるものの、点状に存在する付着物のスペクトルがはっきりと確認できる。

5. まとめ

FTIR を用いた試料表面の分析は以前より行なわれてきたが、最近の装置性能の向上、1 回反射 ATR 法や高感度で自動測定可能な赤外顕微鏡などの登場により、その裾野は広がってきている。発表では測定手法に関する基礎的な解説とともに、ここに記した分析例以外についても紹介する。

6. 参考文献

- [1] 田中誠之, 寺前紀夫, 機器分析実技シリーズ 赤外分光法, 共立出版 (株) (1993).
- [2] 尾崎幸洋 編著, 実用分光法シリーズ 赤外分光法, アイピーシー (株) (1998).

査読コメント

査読者 1. 水谷五郎 (北陸先端大)

[査読者 1-1]

この論文のこの分野における位置づけがわかりま

せん。競合他グループ、類似研究の動向を 1 節で挙げ、関連論文を cite してください。

[著者]

適切な文献が見つからなかったため、参考書として文献[1,2]を引用。

[査読者 1-2]

「1 分子膜」という言葉は、異分野の私が読むと膜全体で 1 分子であるように思いました。「1 分子層膜」の方がよいのではないのでしょうか？この分野の他例にも照らして修正願います

[著者]

「1 分子膜」を「単分子膜」に訂正。

[査読者 1-3]

「3. ハイドロキシアパタイト上フィブリノーゲン薄膜の分析」の 2 段落にある「BKG 測定」は専門用語として熟していないと思います。何の略か紹介してください。

[著者]

「BKG 測定」を「リファレンス測定」に訂正。