

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-163311
(P2004-163311A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/27	GO 1 N 21/27	2 G O 5 9
GO 1 N 21/35	GO 1 N 21/35	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-330774 (P2002-330774)</p> <p>(22) 出願日 平成14年11月14日 (2002.11.14)</p>	<p>(71) 出願人 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号</p> <p>(74) 代理人 100073210 弁理士 坂口 信昭</p> <p>(72) 発明者 西川 雄司 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 2G059 AA05 BB08 BB10 DD01 DD13 EE12 GG10 HH01 JJ01 JJ12 JJ13 KK01</p>
--	--

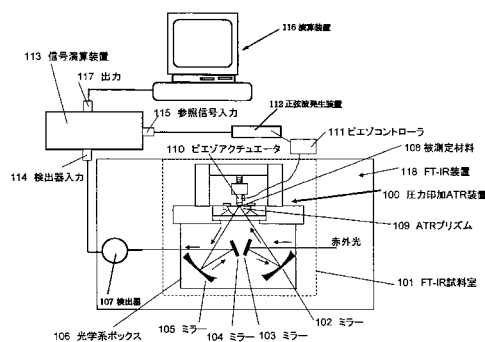
(54) 【発明の名称】 赤外吸収スペクトル測定方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】被測定材料のレオロジー、粘弾性、動的機械特性などの物性と材料内部の分子構造（立体構造、分子間相互作用、結晶性の変化など）との相関性を解析するのに適用される赤外吸収スペクトル測定方法及び装置を提供する。

【解決手段】被測定材料を密着させた、強固な固定手段によって固定された減衰全反射測定用半球形状のプリズムの背面からピエゾアクチュエータを用いて被測定材料に周期的な圧力を印加させて、被測定材料の応力緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置（FTIR）にて測定することを特徴とする赤外吸収スペクトル測定方法である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被測定材料を密着させた、強固な固定手段によって固定された減衰全反射測定用半球形状のプリズムの背面からピエゾアクチュエーターを用いて被測定材料に周期的な圧力を印加させて、被測定材料の応力緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置（FTIR）にて測定することを特徴とする赤外吸収スペクトル測定方法。

【請求項 2】

光学基台の中央開口部に配設された橋渡し固定ブロックの上面ほぼ中央部に、減衰全反射測定用半球形状のプリズムを、該プリズムの平面が上側になる姿勢で配設して、該プリズムの側縁上端部を、前記橋渡し固定ブロックの上側に配設したプリズムマウント台の中央開口部の先端内周縁で支持させ、更に、該プリズムの上面縁と該プリズムマウント台との間を、固定ピン或いはろう付けの如き強固な固定手段により固定すると共に、前記プリズムの上方に、前記光学基台上に配設した基台フレームに支持されたネジ付き台座を介してピエゾアクチュエータと圧力伝達ブロックとを連続的に配設して、前記プリズムの平面側に対面させ、更に、該ピエゾアクチュエータの側面には、このピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正する歪ゲージを配設し、前記ネジ付き台座のネジの駆動操作により、前記プリズムの上面に載置した被測定材料を前記圧力伝達ブロックの下面で位置極め並びに押圧固定した状態で、前記ピエゾアクチュエータを駆動させて周期的に圧力を印加すると共に、前記歪ゲージにより該ピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正し、前記プリズムを通して前記被測定材料に対し赤外光を入射させ、圧力変化に応答した赤外吸収による変調信号を取り出すことを特徴とする赤外吸収スペクトル測定方法。

10

20

【請求項 3】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、ビッカース硬さ 1000 Kg/mm² 以上の材料で構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

【請求項 4】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分が炭化タングステンであることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

30

【請求項 5】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び/又は炭窒化物であることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

【請求項 6】

光学基台の中央開口部に配設された橋渡し固定ブロックの上面ほぼ中央部に、減衰全反射測定用半球形状のプリズムを、該プリズムの平面が上側になる姿勢で配設して、該プリズムの側縁上端部を、前記橋渡し固定ブロックの上側に配設したプリズムマウント台の中央開口部の先端内周縁で支持させ、更に、該プリズムの上面縁と該プリズムマウント台との間を、固定ピン或いはろう付けの如き強固な固定手段により固定すると共に、前記プリズムの上方に、前記光学基台上に配設した基台フレームに支持されたネジ付き台座を介してピエゾアクチュエータと圧力伝達ブロックとを連続的に配設して、前記プリズムの平面側に対面させ、更に、該ピエゾアクチュエータの側面には、このピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正する歪ゲージを配設し、前記ネジ付き台座のネジの駆動操作により、前記プリズムの上面に載置した被測定材料を前記圧力伝達ブロックの下面で位置極め並びに押圧固定した状態で、前記ピエゾアクチュエータを駆動させて周期的に圧力を印加すると共に、前記歪ゲージにより該ピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正し、前記プリズムを通して前記被測定材料に対し赤外光を入射させ、圧力変化に応答した赤外吸収に

40

50

よる変調信号を取り出す構成を有することを特徴とする赤外吸収スペクトル測定装置。

【請求項 7】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、ビッカース硬さ 1000 Kg/mm^2 以上の材料で構成されていることを特徴とする請求項 6 に記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

【請求項 8】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分が炭化タングステンであることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

【請求項 9】

プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び/又は炭窒化物であることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外吸収スペクトル測定方法及び装置に関し、製造品又はその材料乃至半加工品（本明細書において、被測定材料と略称する）の赤外スペクトロ・レオロジー（Spectro-rheology）のための、減衰全反射法（ATR法）による赤外吸収スペクトルの測定に利用される測定方法及び装置に関する。更に詳しくは、被測定材料のレオロジー、粘弾性、動的機械特性などの物性と材料内部の分子構造（立体構造、分子間相互作用、結晶性の変化など）との相関性を解析するのに適用される赤外吸収スペクトル測定方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

赤外吸収スペクトル測定方法として、一般的に知られている透過法の他に、ATR法（減衰全反射法：Attenuated Total Reflection Method）がある。

【0003】

屈折率の大きい透明第 1 媒質（ATRプリズム）から屈折率の小さい透明第 2 媒質（被測定材料）に光が入射するとき、入射角が或る角度以上になると全部反射となる現象（ATR）が生じるが、全反射でも第 2 媒質中に光が全く入射しないというのではなく、第 1 媒質を通過した光は、第 2 媒質との境界面に沿って進み、且つその振幅が境界面からの距離に比例して指数関数的に急激に減少するエバネッセント場が存在し、このエバネッセント場に物質があると、その物質により特有の光吸収を受け、赤外吸収スペクトルが得られる。ATR法はこの原理を応用したものである。

【0004】

頭記した赤外スペクトロ・レオロジーは、被測定材料に対して張力・圧力・剪断応力など機械的応力を周期的に印加させながら赤外光を投射して、被測定材料による赤外吸収スペクトルを分析し、被測定材料の流動性・粘弾性・動的機械特性などの物性と材料内部の分子立体構造・分子間相互作用・結晶性の変化などの分子構造との相関に関する情報を得る手法であり、透過法ではすでに実用化されている（例えば、非特許文献 1 など）。

【0005】

透過法或いはATR法に限らず、多層膜構造の被測定材料のスペクトル測定に利用できるように改良された測定方法及び装置が特許文献 1 に記載されている。

【0006】

一方、本願出願人は、特許文献 2 に示すように、この赤外スペクトロレオロジーの手法を上記ATR法とを組み合わせた測定法を提案している。

【0007】

10

20

30

40

50

透過法での進展と比較してATR法での赤外スペクトロレオロジー測定法の実用化が進んでいない。その理由としては透過法の場合のように数ミクロンから数十ミクロンの薄い材料を引っ張る場合とは異なり、非常に大きな圧力でATRプリズムに被測定材料を押し付け圧縮する必要があることに起因する。上述の特許文献2では、この点を改善した方法及び装置を開示しているが、その後の研究の結果、特許文献2で示した方法によっても強度が不十分な被測定材料が存在するとの知見が得られた。

【0008】

【特許文献1】米国特許第6,178,822号公報

【特許文献2】特願2001-295610

【非特許文献1】R. A. Palmer, et al. Appl. Spectrosc., 45, 12 (1991) 10

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献2で開示した方法及び装置を用いた場合、ポリエチレン、ポリウレタンエラストマーなどの比較的柔らかく、ゴム弾性を示すような材料(ロックウェル硬さでM50未満)の測定には良い結果が得られるが、硬度の高いポリマー材料(ロックウェル硬さでM50以上)、例えばポリビニルアルコール、ポリカーボネート、セルロースアセテート、エポキシ樹脂などを被測定材料とした場合、十分な圧力が印加されない問題が発生した。

【0010】

その原因としては、特許文献2の実施例で示した構造では、プリズムの固定機構が不十分となるためと考えられる。具体的には、プリズムの交換を容易とする目的で、実施例ではプリズムの両端のみをブロックで固定する簡易な固定機構を採用しているが、このような機構では応力を印加した際に、梃子の原理でブロック固定に使用するネジに強い応力がかかり撓みが発生し、その結果、プリズムが移動を起し印加した圧力が逃げてしまう現象が生じ、被測定材料に十分な応力が印加されなくなる問題が発生する。従って、プリズムの固定には、より硬度の高い材料を用い、構造を工夫し強度を更に向上させる必要がある。また、使用するプリズムの硬さも問題となり、上述のような硬いポリマー材料では、例えば、硬度の低いZnSeプリズムを用いた場合には、被測定材料に応力がかからずに、プリズムが凹むなどの変形を起こしてしまう問題も発生する。 20

【0011】

一定の荷重をかけた場合、被測定材料の面積を小さくした方が実際にかかる応力は強くなり、硬度の高い被測定材料の測定がより容易になると考えられるが、上述の特許文献2に示した実施例では、1cm角以上の比較的大きな被測定材料には問題はないが、小さな被測定材料(5mm角未満)を測定する場合には操作性等に不都合が生じる。 30

【0012】

特許文献2に示した実施例では、プリズムに被測定材料の当たる面(プリズムの平面側)を下向きにし、その下方から金属ブロック乃至 Piezoelectric Transducer を上昇させて被測定材料をプリズムに押し付ける構造を採用しているが、この構造では被測定材料を押し付けるために金属ブロック乃至 Piezoelectric Transducer を上昇させる間に、上昇時の振動などで被測定材料が動いてしまい、プリズム密着面の中央部分からずれて動いてしまうことがある。大きな被測定材料では多少のずれでも問題が生じることはなかったが、5mm角未満の小さな被測定材料を固定する場合にはわずかなずれで、赤外光の当たる部分がずれてしまい不都合が大きくなる。また小さな被測定材料を効率よく測定できるように入射する赤外光を測定する被測定材料面積以下に小さく絞る必要も生じる。 40

【0013】

上記から明らかのように、本発明の基本的な課題は、特許文献2で開示したATR法とを組み合わせた赤外スペクトロレオロジー測定法によっては測定が困難となる硬度の高い被測定材料について、ATR法による赤外スペクトロレオロジーのための赤外吸収スペクトルの測定のための改善された方法及び装置を明らかにすることであり、具体的な課題は、硬度の高い被測定材料を測定できるように、硬度の高いプリズムを、より強固に固定 50

するための改善された方法及び装置を明らかにすることにより、更に具体的な課題は、応力を効率よく印加可能なように、より小さな被測定材料においても不都合なく測定できるより改良された方法・装置を明らかにすることにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記構成によって達成される。

1. 被測定材料を密着させた、強固な固定手段によって固定された減衰全反射測定用半球形状のプリズムの背面からピエゾアクチュエーターを用いて被測定材料に周期的な圧力を印加させて、被測定材料の応力緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置(F T I R)にて測定することを特徴とする赤外吸収スペクトル測定方法。

10

【0015】

2. 光学基台の中央開口部に配設された橋渡し固定ブロックの上面ほぼ中央部に、減衰全反射測定用半球形状のプリズムを、該プリズムの平面が上側になる姿勢で配設して、該プリズムの側縁上端部を、前記橋渡し固定ブロックの上側に配設したプリズムマウント台の中央開口部の先端内周縁で支持させ、更に、該プリズムの上面縁と該プリズムマウント台との間を、固定ピン或いはろう付けの如き強固な固定手段により固定すると共に、前記プリズムの上方に、前記光学基台上に配設した基台フレームに支持されたネジ付き台座を介してピエゾアクチュエータと圧力伝達ブロックとを連続的に配設して、前記プリズムの平面側に対面させ、更に、該ピエゾアクチュエータの側面には、このピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正する歪ゲージを配設し、前記ネジ付き台座のネジの駆動操作により、前記プリズムの上面に載置した被測定材料を前記圧力伝達ブロックの下面で位置極め並びに押圧固定した状態で、前記ピエゾアクチュエータを駆動させて周期的に圧力を印加すると共に、前記歪ゲージにより該ピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正し、前記プリズムを通して前記被測定材料に対し赤外光を入射させ、圧力変化に応答した赤外吸収による変調信号を取り出すことを特徴とする赤外吸収スペクトル測定方法。

20

【0016】

3. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、ビッカース硬さ1000Kg/mm²以上の材料で構成されていることを特徴とする前記2に記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

30

【0017】

4. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分が炭化タングステンであることを特徴とする前記2又は3に記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

【0018】

5. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び/又は炭窒化物であることを特徴とする前記2～4のいずれかに記載の赤外吸収スペクトル測定方法。

【0019】

6. 光学基台の中央開口部に配設された橋渡し固定ブロックの上面ほぼ中央部に、減衰全反射測定用半球形状のプリズムを、該プリズムの平面が上側になる姿勢で配設して、該プリズムの側縁上端部を、前記橋渡し固定ブロックの上側に配設したプリズムマウント台の中央開口部の先端内周縁で支持させ、更に、該プリズムの上面縁と該プリズムマウント台との間を、固定ピン或いはろう付けの如き強固な固定手段により固定すると共に、前記プリズムの上方に、前記光学基台上に配設した基台フレームに支持されたネジ付き台座を介してピエゾアクチュエータと圧力伝達ブロックとを連続的に配設して、前記プリズムの平面側に対面させ、更に、該ピエゾアクチュエータの側面には、このピエゾアクチュエータに発生する歪を検出して該ピエゾアクチュエータの駆動を制御・補正する歪ゲージを配設し、前記ネジ付き台座のネジの駆動操作により、前記プリズムの上面に載置した被測定材

40

50

料を前記圧力伝達ブロックの下面で位置極め並びに押圧固定した状態で、前記 piezo アクチュエータを駆動させて周期的に圧力を印加すると共に、前記歪ゲージにより該 piezo アクチュエータに発生する歪を検出して該 piezo アクチュエータの駆動を制御・補正し、前記プリズムを通して前記被測定材料に対し赤外光を入射させ、圧力変化にตอบสนองした赤外吸収による変調信号を取り出す構成を有することを特徴とする赤外吸収スペクトル測定装置。

【0020】

7. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、ビッカース硬さ 1000 Kg/mm² 以上の材料で構成されていることを特徴とする前記 6 に記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

10

【0021】

8. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分が炭化タングステンであることを特徴とする前記 6 又は 7 に記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

【0022】

9. プリズムマウント台、橋渡し固定ブロック、圧力伝達ブロックが、金属及び硬質の金属化合物から成り、硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び/又は炭窒化物であることを特徴とする前記 6 ~ 8 のいずれかに記載の赤外吸収スペクトル測定装置。

【0023】

20

【発明の実施の形態】

図 1 に従って本発明に係る装置の構成例を説明する。この装置は、被測定材料の赤外スペクトロ・レオロジーを行うもので、被測定材料への応力印加・緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置 (FTIR) にて測定するものである。

【0024】

図 1 において符号 118 で示される FT-IR 装置としては、市販製品 (例えば、ニコレー社製 Nexus 870 など) を利用できる。圧力印加 ATR 装置 100 は、光学系ボックス 106 を載置した状態で据え付けが行われるが、外部振動を遮断するために、設置床面と光学系ボックス 106 との間、或いは光学系ボックス 106 と圧力印加 ATR 装置 100 との間に、防振ゴム・スポンジなどを介在させたフローティング構造とするのが好ましい。尚、光学系ボックス 106 は市販の単反射 ATR 装置をそのまま又は改造して利用できる。圧力印加 ATR 装置 100 の具体的構成は、図 2 及び図 3 に従って後述する。

30

【0025】

赤外スペクトルを測定すべき被測定材料 108 は、半球状 ATR プリズム 109 の平面側に配置される。赤外光は、ミラー 103、102 で反射され、ATR プリズム 109 に対して所定の角度で入射され、被測定材料 108 により吸収を受けた後、赤外光がミラー 104・105 の径路を通して検出器 107 に案内される。

【0026】

後述するように、被測定材料 108 には、その上方から ATR プリズム 109 の方向に付勢する piezo アクチュエータ 110 が連続されている。

40

【0027】

piezo アクチュエータ 110 の作動は、正弦波発振装置 112 から発振される 0.1 Hz ~ 1000 Hz、好ましくは 10 Hz ~ 100 Hz の制御信号により作動する piezo コントローラ 111 により制御される。検出器 107 で検出された情報は、信号演算装置 113 の検出器入力部 114 に接続される。信号演算装置 113 は FT-IR 装置内臓の演算処理装置 (例えばニコレー社製 Nexus 870 など) を用いてもよく、ローパスフィルタ、ロックイン増幅器を用いて独自に構成したものでよい。信号演算装置 113 の出力はパーソナルコンピュータなどの演算装置 116 に入力される。尚、正弦波発振装置 112 から発振される制御信号の情報は、信号演算装置 113 に参考信号として入力される。

【0028】

50

次に、図2に従って、本発明に係る圧力印加 ATR装置100の具体例を説明する。半球形状を有する半球ATRプリズム13は、固定ピン20を介して、プリズムマウント台11に固定される。半球ATRプリズム13の固定を更に強化するために、橋渡し固定ブロック12を設けて半球ATRプリズム13の半球面側を固定する。橋渡し固定ブロック12は、図3に示すように、赤外光の入射と反射光の取り出しを行えるように特殊な形状とする。プリズムマウント台11及び橋渡し固定ブロック12は、光学基台10に固定される。

【0029】

尚、図4に示すように、半球ATRプリズム13は、固定ピン20を用いることなく、(高温)ろう付けの手法により、直接プリズムマウント台11に固定してもよい。

10

【0030】

半球ATRプリズム13の材料は、赤外光領域(波長 $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$)で透明であり、且つ比較的屈折率の高い材料(通常は屈折率 > 2.0)であるKRS-5、ZnSe、ダイヤモンド、Ge、Siなどが利用できるが、硬い被測定材料を押し付けるのに耐えうる強度が必要であり、ビッカース硬さが $1000\text{Kg}/\text{mm}^2$ 以上のSi、ダイヤモンドが好ましく利用できる。Siやその他の素材とダイヤモンドとを接合した材料を利用してもよい。また、利用できる入射角は、使用するATRプリズムの屈折率により変動するが、例えば材料としてSiを用いた場合、 $20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で利用できる。圧力変動による吸収の微小な変化を捕らえるようにするため、入射角は、好ましくは $20^\circ \sim 45^\circ$ の条件がよい。

20

【0031】

被測定材料21は、半球ATRプリズム13の上面に載置されて用意され、圧力伝達ブロック17が当接するよう配設される。実際の測定面は半球ATRプリズム13側に向ける。このような配置にすることで、プリズム上に載った被測定材料21は安定に保持され、被測定材料の大きさが5mm角未満の小さなものでも容易に測定可能となり、強い応力を被測定材料に印加させることが可能となる。

【0032】

被測定材料21は、圧力伝達ブロック17の上方に配置される piezoelectric actuator 16により圧力変動を受けるが、初期設定に際しては、被測定材料21と半球ATRプリズム13の上面との当接(圧力)状態は、piezoelectric actuator 16の配置位置により変動するので、ねじ付台座15より微調整が行われる。

30

【0033】

ねじ付台座15による当接状態(圧力)の調整は、基台フレーム14を貫通するように設けられたスクリーンの上面に例えば六角形状の穴21を設けトルクドライバーを用いてスクリーンを回転させ上下させることで調節する。例えば、スクリーンにトルクドライバーで $60\text{cN}\cdot\text{m}$ のトルクを印加し、被測定材料21を半球ATRプリズム13の上面に強密着させる。

【0034】

piezoelectric actuator 16の piezoelectric element への変調信号の印加には、正弦波発振装置が利用できる。利用する変調周波数は、赤外スペクトロレオロジーでは、 $0.1\text{Hz} \sim 1000\text{Hz}$ 、好ましくは $10\text{Hz} \sim 100\text{Hz}$ である。

40

【0035】

また、印加する変調信号の周波数は、1波長のみでなく、2個以上の周波数を同時に印加する方法であってもよい。この場合、周波数の数に応じて感度が向上する効果が得られる。

【0036】

変調された信号を復調する方法としては、ロックイン増幅器がある。FTIRなどに内蔵されたデジタル・シグナル・プロセッシング(DSP)を利用してもよい。また、独自に設計された復調装置を利用してもよい。

【0037】

50

この実施例で利用されるプリズムマウント台 11、橋渡し固定ブロック 12、及び圧力伝達ブロック 17 は、硬度ができるだけ高く、 piezoアクチュエータ 16 又は被測定材料 21 により変形しない材質のものを利用する材料が好ましく、ビッカース硬さが 1000 kgf/mm^2 以上の材料であることが必要である。

【0038】

具体的には次のような材質が利用される。プリズムマウント台 11 及び橋渡し固定ブロック 12 には、金属（タングステン、コバルトなど）及び硬質の金属化合物からなり硬質相中の主成分が炭化タングステンであるもの（俗に超硬材と呼ばれる）、同様に硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び / 又は炭窒化物であるもの（サーメットなど）が挙げられる。その表面を炭化物、窒化物（炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタンなど）で更に硬くした材料でもよい。圧力伝達ブロック 17 の役割は、piezoアクチュエータの発生する応力を均一に且つ損失なく被測定材料に伝えるためのもので、必要最小限の大きさのものが好ましい。具体的には被測定材料と同程度の大きさのものである。材質としては、上記超硬材やサーメットのほか、サファイア、ジルコニア、ダイヤモンド、及びこれらを（高温）ろう付け接合したものなどが利用できる。尚、圧力伝達ブロック 17 の被測定材料が当たる面、及びプリズムマウント台 11 のプリズム接合面は、鏡面加工を施すことが望ましい。

10

【0039】

図 4 に示す圧力印加 ATR 装置 100 の他の実施例は、半球プリズム 13 をプリズムマウント台へ固定するのに、図 2 に示すような固定ピン 20 を用いず、金属ろうにより直接高温下で真空ろう付けを行った場合である。ろう材として銀ろう、活性銀ろう（銀銅インジウムチタン系）、銅ろう、銅マンガンろうなどがある。半球プリズム 13 とプリズムマウント台 11 との接着性を高めるためにプリズムマウント台 11 のプリズム接触面を銅、ニッケルなどによるメッキ処理を施してもよい。

20

【0040】

歪ゲージ 18 による荷重モニターと、piezo素子自身で生じるヒステリシスの補正を行う制御回路の例を図 5 に示す。

【0041】

前述のように、本発明の具体的な課題は、被測定材料を密着させた ATR プリズムの背面から piezoアクチュエータを用いて被測定材料に周期的な圧力を印加させて、硬度の高いポリマー材料（ロックウェル硬さで M50 以上）例えばポリエステル、ポリカーボネート、セルロースアセテート、エポキシ樹脂などを被測定材料した場合でも、応力印加・緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置（FTIR）にて測定できる改善された方法及び装置を明らかにすることである。

30

【0042】

以上、本発明を説明したが、本発明の上記具体的課題は、被測定材料を密着させた ATR プリズムの背面から piezoアクチュエータを用いて被測定材料に周期的な圧力を印加させて、硬度の高いポリマー材料（ロックウェル硬さで M50 以上）例えばポリビニルアルコール、ポリカーボネート、セルロースアセテート、エポキシ樹脂などを被測定材料した場合でも、応力印加・緩和に伴うスペクトル変化をフーリエ変換赤外分光装置（FTIR）にて測定できる改善された方法及び装置を明らかにすること、更に具体的には、応力を受け止めるプリズム側の固定を更に強化固定し、小さな被測定材料でも安定に ATR プリズム上の保持でき、高い圧力を損失なく被測定材料に印加させる改善された方法を明らかにすることであった。次に、上記した課題がどのような構成で解決されるのか、更に具体的に説明する。

40

【0043】

piezoアクチュエータ 16 から応力が加えられる際に、半球 ATR プリズム 13 が位置ずれなどを起こすことがないよう強固に固定される必要がある。具体的には半球 ATR プリズム 13 は、プリズムマウント台 11 に固定ピン 20 を介して固定される。更に piezoアクチュエータで発生する下方へ向かう応力により、半球 ATR プリズム 13 が下方への移

50

動することを阻止しするため、橋渡し固定ブロック 12 を設置しプリズム 13 の半球面側を固定する。

【0044】

ここで利用されるプリズムマウント台 11 及び橋渡し固定ブロック 12 は、硬度ができるだけ高く、 piezoアクチュエータ 16 または被測定材料 21 により変形しない材料が好ましく、ピッカース硬さが 1000 Kg f / mm^2 以上の材料であることが必要である。具体的には次のような材料がよい。プリズムマウント台 11 及び橋渡し固定ブロック 12 には、金属（タングステン、コバルトなど）及び硬質の金属化合物からなり硬質相中の主成分が炭化タングステンであるもの（俗に超硬材と呼ばれる）、同様に硬質相中の主成分がチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び / または炭窒化物であるもの（サーメットなど）が挙げられる。

10

【0045】

更に、piezoアクチュエータで発生する下方へ向かう応力を減衰させた場合に、その反動で半球 ATR プリズム 13 が上方へ移動しないように固定ピン 20 を介してプリズムマウント台 11 に固定する。固定ピン 20 の材質としては硬いことが望ましいが、上方向にかかる応力は少ないので銀、銅、真鍮などのやや軟らかい金属を用いてもよい。固定ピン 20 の代わりにプリズムをプリズムマウント台 11 に金属ろうなどで直接高温接合してもよい。

【0046】

上記以外の部材、すなわち基台フレーム 14、光学基台 10、ねじ付台座 15 も十分強度があることが重要で、肉厚が十分あり（15 mm 以上）縦弾性係数が 150 Gpa 以上の炭素鋼、ステンレス鋼（SUS 304、410、316、301 など）、クロムステンレス鋼、ニッケル鋼などである。耐腐食性の観点からはステンレス鋼（SUS 304、316 など）の利用がよい。

20

【0047】

5 mm 角以下の小さな被測定材料の測定を容易とするために、特許文献 1 に示した実施例とは構成を上下逆さまにし、プリズムを下方にその上に被測定材料を載せ、上方から piezoアクチュエータで圧力を下方に印加させる方法を考案した。このようにすることで、被測定材料が安定に保持され 5 mm 角以下の小さなものでも、容易に測定可能となる。同時に被測定材料の面積を極小にすることが可能であり、より容易に、強い応力を被測定材料に印加することが可能となる。

30

【0048】

更に、piezoアクチュエータの発生する応力を均一に且つ損失なく被測定材料に伝えるため、圧力伝達ブロック 17 を配する。特許文献 1 で示した実施例では、圧力伝達ブロックなしに直接 piezoアクチュエータで圧力を印加する方法が示されているが、この方法では上記硬い被測定材料では、圧力が均一に伝達されない問題が生じた。これを改善するための部材で、その大きさは必要最小限であることが好ましく、具体的には被測定材料と同程度の大きさのものである。材質としては、前記炭化タングステンを主成分とする超硬材やチタン、タンタル、ニオブの炭化物、窒化物及び / または炭窒化物を主とするサーメットのほか、サファイア、ジルコニア、ダイヤモンド、及びこれらを（高温）ろう付け接合したものなどの強固な固定手段が利用できる。尚圧力伝達ブロック 17 の被測定材料が当たる面は、鏡面加工を施すことが望ましい。

40

【0049】

piezoアクチュエータ 16 で発生するヒステリシスなどの非直線性歪の補正は、先に特許文献 1 で開示した方法をそのまま利用できる。即ち、piezoアクチュエータ 16 の側面に歪ゲージ 18 を貼り付けて、歪の発生を監視・補正することで、高精度に応力を印加させる方法である。

【0050】

図 5 に示すように、piezoアクチュエータ 16 の側面に歪ゲージ 18 を接着し、ここで発生した歪の大きさを検出する。歪ゲージ 18 は、発生した歪の大きさに応じて抵抗値が直

50

線的に変化する素子であり、これをホイートストンブリッジ回路に導き抵抗値が変化を電圧変化に変換する。得られた電圧を動歪測定器などの増幅器により所定の電圧まで増幅し、補正のための信号を取り出す。この電圧は発生したひずむ量に比例して変化するので、入力発振信号との差成分はピエゾアクチュエータ16で生じたヒステリシス及び非直線性歪の信号を含むことになる。そこで差動増幅器でこの電圧変化と元の発振信号との差を取り出し、これを加算増幅器でもとの発振信号に換算し、ピエゾアクチュエータを駆動するピエゾコントローラに戻すことで、ピエゾアクチュエータで生じたヒステリシス及び非直線性歪を補正することができる。

【0051】

図6に従って、本発明の方法(装置)に係る赤外スペクトロレオロジーによるATRスペクトルの例を説明する。この例はセルロースアセテートを被測定材料としたものである。

【0052】

図6から、硬い材料であるセルロースアセテートを被測定材料とした場合でも、圧力変化にともなうスペクトルの周期的な強度変化を明瞭に観測することができ、本発明により硬い材料で発生する前記問題点が改善された。

【0053】

従来技術では、このように硬い被測定材料では、周期的な強度変化を安定して検出できず、また変動量が弱くノイズに埋もれて不明瞭であったが、本発明による方法により明瞭に信号を捕らえることができた。

【0054】

【発明の効果】

本発明によれば、従来法では測定不可能であった硬度の高いポリマー材料(ロックウェル硬さでM50以上)例えばポリビニルアルコール、ポリカーボネート、セルロースアセテート、エポキシ樹脂などの被測定材料であっても、赤外スペクトロレオロジーのための減衰全反射法(ATR法)による赤外吸収スペクトルの測定を安定的且つ確実的に行うことができ、特に、応力を受け止めるプリズム側の固定を強化し、被測定被測定材料とプリズムの配置を上下変更することで、小さな被測定材料でも安定に保持でき、更にピエゾアクチュエータで発生するヒステリシスなどの非直線性歪の補正は、ピエゾアクチュエータの側面に歪ゲージを貼り付けて、歪の発生を監視・補正する方法により、高精度に応力を印加させることが可能となり、頭記した課題が解決される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る装置を示す概略図

【図2】本発明に係るATR装置の1実施例を示す概略断面図

【図3】本発明に係るATR装置の橋渡し固定ブロックの平面図

【図4】本発明に係るATR装置の他の実施例を示す概略断面図

【図5】本発明に係るヒステリシス補正機構を示すダイアグラム

【図6】赤外スペクトロレオロジーによるATRスペクトルを示すグラフ

【符号の説明】

10 - 光学基台

11 - プリズムマウント台

12 - 橋渡し固定ブロック

13 - 半球ATRプリズム

14 - 基台フレーム

15 - ネジ付台座

16 - ピエゾアクチュエータ

17 - 圧力伝達ブロック

18 - 歪ゲージ

19 - 赤外光

20 - 固定ピン

21 - 被測定材料

10

20

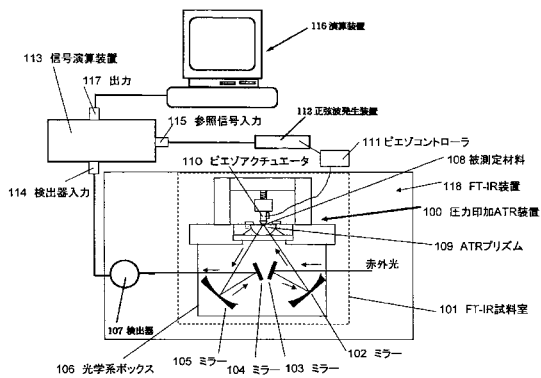
30

40

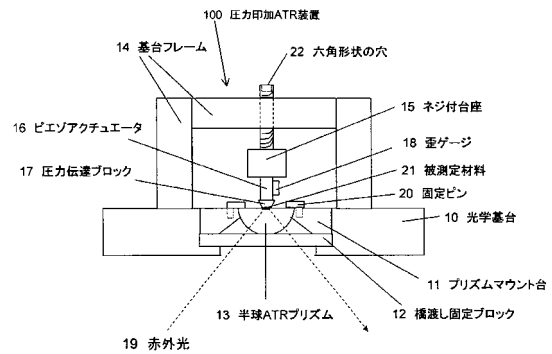
50

- 2 2 - (高温) ろう付け
- 1 0 0 - 圧力印加 A T R 装置
- 1 0 1 - F T I R 被測定材料室
- 1 0 2 - ミラー
- 1 0 3 - ミラー
- 1 0 4 - ミラー
- 1 0 5 - ミラー
- 1 0 6 - 光学系ボックス
- 1 0 7 - 検出器
- 1 1 0 - ピエゾアクチュエータ
- 1 1 1 - ピエゾコントローラ
- 1 1 2 - 正弦波発生装置
- 1 1 3 - 信号演算装置
- 1 1 4 - 検出器入力
- 1 1 5 - 参照信号入力
- 1 1 6 - 演算装置
- 1 1 7 - 出力
- 1 1 8 - F T - I R 装置

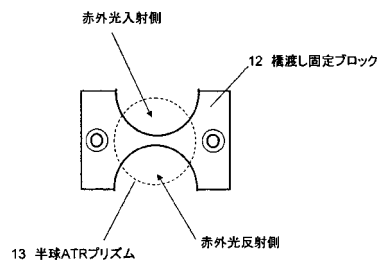
【 図 1 】



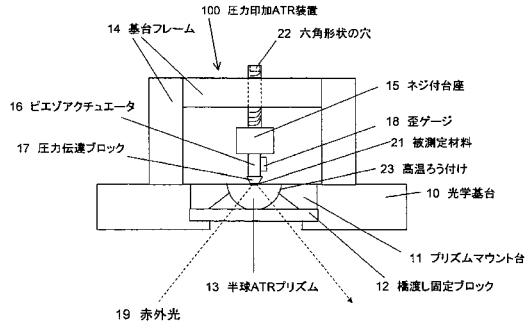
【 図 2 】



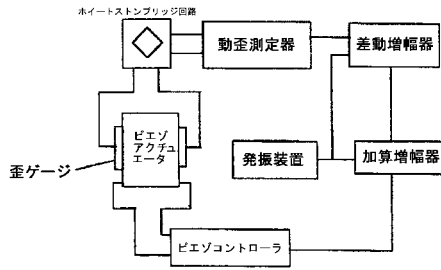
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

