

フーリエ変換赤外分光法

1 はじめに

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) は赤外光を試料に照射したときに生じる、赤外光と物質の相互作用に起因する赤外光の変化、すなわち試料による赤外光の吸収を、赤外波長ごとに記録する¹⁾²⁾。得られた赤外吸収スペクトルを解析することで試料の化学的情報、例えば有機物中の官能基の種類や量等の情報が得られる。FT-IRは他の分析機器と比べ、以下のような特長がある。①固体・液体・気体問わず様々な形態の物質が測定できる³⁾。②赤外光のエネルギー強度が低いいため、試料を変質させる恐れがない。③数秒～数分程度の短時間で測定データが得られる。これらの特長より固体を非破壊で簡単に測定できるため、FT-IRは研究、開発、品質管理はじめ極めて多くの分野で利用される。本ミニファイルでは、FT-IRを固体の非破壊分析に適応する際の代表的な手法と、スペクトルから有意義な情報を得るための活用方法を示す。

2 透過法

透過法は試料に対し赤外光を透過させる光学配置で試料の測定を行う。一般的な有機物の透過測定に適する厚みは20 μm以下であるため、多くの固体試料はこの厚みに加工したり、粉体にしてKBr錠剤とともに錠剤成型する必要がある。そのため、一般的に透過法は非破壊分析とは呼ばないが、試料が薄いフィルムで加工不要な場合、透過法は非破壊分析の有力な手段となる。

フィルムを測定する場合の問題は、赤外吸収スペクトルに干渉縞が乗る点である。干渉縞はフィルムの膜厚によって変動するため、ピーク強度を計測する際、干渉縞がしばしば問題となる。この干渉縞は試料を透過した光と内部で反射した光が干渉することで生じる。

干渉縞除去の有効な方法として、偏光子でp偏光させた赤外光を試料に対してブリュースター角 (Brewster's angle) で入射する方法が知られている¹⁾。ブリュースター角では空気-試料界面におけるp偏光の反射率が0となるため内部反射が抑制でき、干渉縞が大幅に軽減される。図1にポリエチレンフィルムを透過法で測定したスペクトルを示す。(a)は通常測定であり、ベースラインに干渉縞が観察される。(b)は干渉縞が良好に除去されている。この結果から、ブリュースター角で入射し、p偏光で測定した場合の干渉縞は、垂直入射で測定した場合に比べ干渉縞が低減していることがわかる。

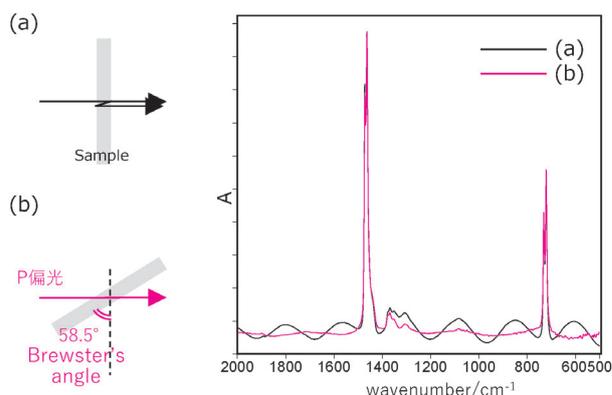


図1 ポリエチレンの透過スペクトル

(a) 0°入射, 無偏光 (b) Brewster角入射, P偏光

3 反射法

3.1 正反射法

反射法には様々な測定手法があり、正反射法、外部反射法、拡散反射法、全反射法 (attenuated total reflection法, ATR法) が代表的な手法である³⁾。正反射法は固体の試料表面で正反射した赤外光を検出する。この方法は試料の厚みが十分大きく、試料表面で透過した赤外光が試料内部ですべて吸収あるいは透過され、かつ表面が十分に平滑である場合に適應できる。正反射スペクトルは試料の複素屈折率 $\tilde{n} = n + ik$ の実部である屈折率 n の影響を強く受けるため、スペクトルを一次微分したような正負に大きく歪んだ形状となる³⁾。クラマース・クロニツヒ (Kramers-Kronig, KK) 変換は複素屈折率から実部 n と虚部 k を計算できる。 k スペクトルのピーク波数位置は吸収スペクトルのものとよく一致するため、KK変換は正反射スペクトルを吸収スペクトルに変換する手段としてよく利用される。一方で変換の過程で積分範囲に近似計算がなされているため、定量性の議論は慎重に行うべきである。

3.2 外部反射法

外部反射法では、空気-試料界面で正反射せず透過した光による吸収を扱う。透過した光は試料-基板界面で反射したのちに検出器へ向かう。この場合の試料も透過法と同様に薄膜である必要がある。基板が誘電体の場合は外部反射法と呼ぶが、基板が誘電体ではない金属である場合は反射吸収法と呼ぶ³⁾。

反射吸収法の場合、透過測定で取り上げたようなフィルムの測定で利用される。干渉縞は同様にp偏光をブリュースター角で入射することで除去できる。図2は透過測定で使用したものと同一ポリエチレンフィルムを

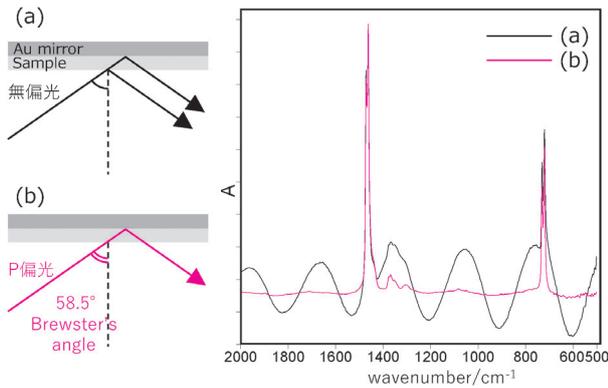


図2 ポリエチレンの反射吸収スペクトル
(a) 無偏光 (b) Brewster角入射, P偏光

金ミラー上に設置し、反射吸収法で測定したものである。(a)では干渉縞が強く観測されるが、(b)では干渉縞が良好に除去されている。この方法は、シリコンウエハなどの誘電体基板上に蒸着した成膜層の干渉を除去する手段としても有効である。

3.3 拡散反射法

拡散反射法は主に粉体を測定するための手段である。試料を直径数 mm のカップに充填し、赤外光を照射する。赤外光は粉体中で散乱したのち、凹面鏡で検出器に集光される。拡散反射法の測定は、粉体そのものの測定は光路が長すぎて吸収ピークが飽和するため、一般的には KBr 粉末で試料粉体を 2% 程度まで希釈して測定する。したがって同法は非破壊分析とはいいがたいが、一部の粉体、例えば電子写真印刷用の黒色トナーなどは KBr で希釈することなく非破壊で測定可能である。母材となる数 μm の粒子の表面に数十~数百 nm の微小粒子が付着しており、良好な散乱特性が得られるためと考えられる⁴⁾。

3.4 ATR法

FT-IR で固体を非破壊で分析する場合の最も有効な方法は ATR 法である。ATR 法は、ATR クリスタルと呼ばれる赤外光を透過しかつ屈折率の高い結晶に試料を密着させた状態で、ATR クリスタルの裏面側から試料に向けて赤外光を照射する。赤外光は ATR クリスタルと試料の界面で全反射を起こす。この際クリスタルと試料の界面でエバネッセント光が発生し、試料側に数 μm 程度染み出す。染み出したエバネッセント光は試料によって吸収される。全反射後の赤外光は試料による吸収を受けるため、検出器で検出することで赤外スペクトルが得られる。ATR 法は透過法、反射吸収法のように厚みの制限を受けず、クリスタルに接触さえすれば吸収スペクトルが得られるため、ゴム、樹脂、粉体等の固体の表面分析に適している。図 3 (a) は表面に滑剤が付着しているポリエチレンフィルムを ATR 法で測定したスペクトル

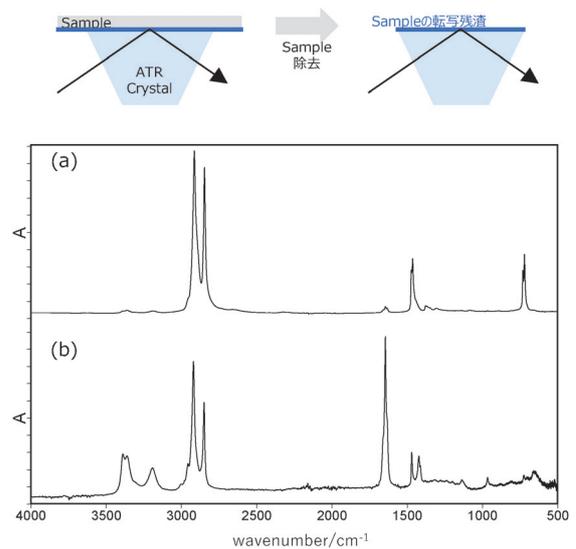


図3 ポリエチレンの ATR スペクトル
(a) 樹脂+滑剤 (b) 滑剤の転写残渣

である。透過法や反射法のように干渉縞が見られず、吸収強度が飽和することもないため、良好なスペクトルが得られる。滑剤由来のピークもわずかに観察される。図 3 (a) の測定後、試料のポリエチレンフィルムを ATR クリスタルから除去し、表面にわずかに滑剤のみが転写された状態で再度 ATR 測定を行った。結果を図 3 (b) に示す。滑剤のステアリン酸アミドが感度良く検出されていることがわかる。

5 おわりに

FT-IR で固体を非破壊分析する際の代表的な五つの手法として、透過法、正反射法、反射吸収法、拡散反射法と ATR 法を概説し、それぞれの測定法の特長と活用方法について述べた。現代の FT-IR は、分光器を顕微鏡に接続し、顕微 IR や IR イメージングを計測できる。この方法で、おおよそ 3 μm 程度の大きさの赤外スペクトルの情報が得られる。特に顕微 ATR や ATR イメージングは非破壊分析の手法として極めて有効なので、併せてご活用いただきたい。

文 献

- 1) P. R. Griffiths, J. A. De Haseth, J. D. Winefordner: "Fourier Transform Infrared Spectrometry 2nd Edition", p.13 (2007), (J. Wiley & Sons).
- 2) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition", p.12 (1990), (Academic Press).
- 3) 田隅三生編著: "赤外分光測定法 基礎と最新手法", p.1 (2012), (日本分光学会).
- 4) 錦田晃一, 西尾悦雄: "チャートで見る FT-IR", p.94 (1990), (講談社).
- 5) 長谷川健: "スペクトル定量分析", p.137 (2005), (講談社サイエンティフィク).

[PerkinElmer Japan 合同会社 新居田 恭弘]