現場の諸問題

FT-IR/PAS による Depth Profile*

1. はじめに

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) の普及は、めざましいものがあり、日本国内でおそらく 200 台以上の FT-IR が稼動しているものと思われる。赤外分光法の利点の 1 つは試料形態に応じた各種測定法があることであるが、従来の赤外分光計は感度がそれほど高いとは云えず、その利点が充分活かしきれなかった。FT-IR ではその感度の高さと卓越したデータ処理システムによって各種測定法が比較的容易に使用できる。このことが、FT-IR の普及に大いに役立っている。FT-IR 法は、E SCA, SIMS などと同様表面分析によく利用される。本稿では表面分析によく用いられ、Depth Profile 分析も可能な FT-IR/PAS (光音響分光法) について述べ、どの程度の深さ情報をとり出すことができるかを実験データで示すことにする。なおここで扱う FT-IR/PAS は主に固体試料を対象にしたガスマイクロホン法を用いている。

PAS の歴史は比較的古いが赤外領域では広い波長範囲で連続的かつ強力な光源が存在しないことから、その発展は遅れていた。しかし光の利用効率のよい FT-IR の出現によって赤外領域での PAS が可能となった。また多くの FT-IR では積算が可能なことから積算によってスペクトルの S/N の改良ができることも赤外領域の PAS を可能にした 1 つの理由である。

2. FT-IR/PAS

PAS では変調された光を試料に照射することが必要であるが、FT-IR では干渉計の駆動鏡の移動により光が変調を受けている。駆動鏡の移動速度を v とすると、変調波数 ω と光の波数 ν の間に $\omega = 2\nu v$ の関係がある。すなわち干渉計を通過した赤外光は波数に応じた角周波数で変調されている。この干渉計からの出力光を試料室に設置した PAS セルに入射させ発生した光音響信号をフーリエ変換することによって PAS スペクトルを得ることができる。このとき変換周波数を変えると PAS スペクトルに情報を反映できる試料深さ (以後単に深さという) が変わる。FT-IR では駆動鏡の速度を変えることによって変調周波数を容易に変えることができるので、深さ方向の分析が可能となる。ただ前式に見るように波数によって変調周波数が異なるので注意が必要があ

る。1.6 mm/sec にて駆動鏡を移動した時の変調周波数は 400 cm^{-1} で 125 Hz, 4000 cm^{-1} で 1250 Hz である。

3. Depth Profile

赤外分光法で depth profile を知る方法としては ATR 法で光の入射角を変える方法が知られている。ATR 法はフィルムのような比較的弾力ある平滑面をもつ試料では測定は比較的容易であるが、硬い試料では ATR 結晶と試料の密着がうまくゆかず充分な S/N を持つスペクトルが得られない。この点 PAS は試料の形態をあまり問題とせず、応用性が広いといえる。

著者らは厚さ既知の層状試料を数種用意し、下層試料のシグナルの出現の具合を調べることで PAS スペクトルに反映される深さを推定した。Fig. 1 に層フィルムの表面上層である PVF および下層であるベースフィルムそれぞれの単体の PAS スペクトルを示す。上層の PVF と重ならない下層のピークをベースフィルムのキーピーク (図中破線で示す) とした。Fig. 2 は上層 $8\mu\text{m}$ PVF の層状フィルムの試料の駆動鏡の移動速度を 0.8 mm/sec, 1.6 mm/sec, 3.2 mm/sec と変化させて測定した PAS スペクトルである。 1726 cm^{-1} のベースフィルムのキーピークに注目すると駆動鏡速度 1.6 mm/sec の時にはじめて本ピークが観測される。Fig. 3 は同種の層状フィルム試料であるが上層が $6\mu\text{m}$ のものである。この場合は 3.2 mm/sec の速度で 1726 cm^{-1} のバンド

Fig. 1 PVF およびベースフィルム各々の PAS スペクトル

(1) PVF: $8\mu\text{m}$, 3.2 mm/sec (2) PVF: $8\mu\text{m}$, 1.6 mm/sec (3) PVF: $8\mu\text{m}$, 0.8 mm/sec

Fig. 2 ミラー速度を変えた時の PAS スペクトルの変化 (試料: 層構造フィルム)

* Depth profile analysed by FT-IR/PAS

- (1) PVF: $6\mu\text{m}$, 6.4mm/sec (2) PVF: $6\mu\text{m}$, 3.2mm/sec
(3) PVF: $6\mu\text{m}$, 1.6mm/sec (4) PVF: $6\mu\text{m}$, 0.8mm/sec

Fig. 3 ミラー速度を変えた時の PAS スペクトル
の変化 (試料: 層構造フィルム)

- (1) $20\mu\text{m}$, 1.6 mm/sec (2) $13\mu\text{m}$, 1.6 mm/sec
(3) $5\mu\text{m}$, 1.6 mm/sec

Fig. 4 上層試料の厚みを変えた時の PAS スペク
トルの変化 (試料: 層構造塗膜)

が観測される。PAS シグナルの強度は 試料の光学的性

質 (吸光係数), 熱拡散長 (熱伝導度, 比熱, 密度の関数) と変調周波数によって決まると報告されている⁽¹⁾が今回の FT-IR/PAS の結果も, この報告と良く合う。Fig. 4 に金属鉄板上の塗膜の PAS スペクトルを示す。塗膜は表面アミノウレタン, 下層アミノアクリルである。上層下層のスペクトルは類似している。ここでキーピークとして 817 cm^{-1} を選んだ (Fig. 4 破線)。表面層のアミノウレタンの厚さを $5\mu\text{m}$, $13\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, と変えた試料で鏡速度 1.6 mm/sec にしてキーピークの出現を見てみると $13\mu\text{m}$ の試料で本ピークが表われる。 800 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} では変調周波数が異なり 800 cm^{-1} 付近の方が表面から深いところまでの情報をとり出していることになる。

今後の多くの実験を待たなければならないが FT-IR/PAS によって試料を非破壊で $10\mu\text{m}$ 程度の depth profile の研究がある程度可能ではないかと考えている。

文 献

- 1) A. Rosencwieg: J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976)
(日本電子 村石修一*)

* Shuichi MURAISHI, JEOL LTD, Nakagami, Aki-shima, Tokyo 196