減衰全反射 (ATR) 赤外分光における金属面の 重ね合せの効果

渡 辺 敦 夫

富士電機株式会社 計測制御統括部 東京都渋谷区代々木 4-30-3 (〒151)

(1990 年 5 月 8 日受理)

Effect of Metal Overlayer in Infrared Attenuated Total Reflection (ATR) Spectroscopy

Atsuo WATANABE

Instrumentation and Control Division, Fuji Electric Co., Ltd.
4-30-3, Yoyogi, Shibuya-ku, Tokyo 151

(Received May 8, 1990)

A surface casted thinly polymer (PVAC for experiment) on Au layer deposited on a PET film was overlaid to a reflection surface of a germanium prism at an incident angle of 22° . Absorbance of reflection spectra by P polarized radiation from these configuration was 2.5 times more than one of reflection-absorption spectra at an incident angle of 80° . Gains of absorbance by overlaying metal surfaces to the reflection surface of the germanium prism decreased at large incident angles, when coarse surfaces of metals were applied. It was due to an air layer between the metal surface and the reflection surface of the germanium prism, whose thickness exceed a penetration depth of the electromagnetic field from the reflection surface. Spectra of the PVAC film on the reflection surface of the prism by the S polarized radiation suggested how thick the air layer was in comparison with the penetration depth.

1. ま え が き

金属の表面には、自由電子の集団振動による表面電磁波の存在が知られている¹⁾。光を使って表面電磁波を励起し、金属の表面分析などに利用されている。光による表面電磁波の励起、および、表面電磁波からの光への放射のため、2個の高屈折率プリズムを用いる方法²⁾や、金属表面の2個所に回折格子を切る方法³⁾などが試みられた。単一の高屈折率プリズムを用いて表面電磁波を励起し、金属表面のポリマーフィルムの吸光度を増幅するこ

とが可能なることも示された⁴⁾。

一方 ATR (Attenuated Total Reflection) プリズムの全反射面に、銀または金を前もって蒸着しておくか、試料を附着させたあと金属を蒸着することにより、反射スペクトルの吸光度が増幅することが観測された^{5,6)}。この場合、金属の蒸着膜の厚さがあまり厚くなく、金属が島状に附着している場合に、最も大きい吸光度の増幅が得られている。この増幅作用は島状の金属の自由電子の集団励起によるといわれている。

これらは、主として金属独自の物理的特性による吸光

度の増幅であるが、これらと異なる作用として、金属表面と高屈折率プリズムの表面が低い屈折率の薄膜の試料を挟む場合に、低い屈折率の層の吸光度の増幅があることが認められている。Y. Ishino と H. Ishida⁷⁾ は、金属表面と ATR の全反射面とに挟まれるサンプル層が数 nm の厚さの時、グレーティング角で最大の吸光度の増幅が得られることを示した。また、G. H. Davies と J. Yarwood⁸⁾ は 45° の ATR プリズムを用い、サンプル膜の上に 300 Å のアルミニウム層が存在する時、吸光度の増幅を観測し、金属面における反射吸収により吸光度が増幅していると考えた。

以上のように ATR 反射面に金属を積層することにより反射面上の薄膜の吸光度の増幅が得られているが、これらの方法は一般的な薄膜の赤外分光に適用しにくい問題がある。一つは金属を蒸着する時、金属蒸気の熱により試料が変質したり、あるいは金属の微粒子と試料が反応するという問題⁹⁾ であり、もう一つは一度使用したプリズムは反射面を再研磨しないと使えないという実用上の問題である。

このような問題なしに金属による吸光度の増幅の効果を利用するため、弾性を持たせた金属面を ATR の全反射面に圧着する方法が考えられる。C. G. L. Khoo と H. Ishida¹⁰⁾ はポリエチレンウレタンシートの上に金またはアルミニウムを蒸着し、それを全反射面に重ね合せ、吸光度の増幅を観測している。このような方法は彼らが指摘しているように金属面と ATR の反射面の光学的な接触が重要である。

本研究では、弾性のある金属面を ATR の全反射面に重ね合わせることによる吸光度の増幅について、金属の種類、表面の状態、プリズムの材質および赤外線の入射角の依存性について調べた。金属面としては、弾性のあるプラスチックフィルムに金またはアルミニウムを蒸着した面、アルミニウム фольドおよびアルミニウム фольドに金蒸着した面を用いた。ATR プリズムとして、屈折率が 1.5 の物質との境界面の全反射臨界角に近い入射角が 22° であるゲルマニウムプリズム、入射角が 39° である KRS-5 プリズムおよび入射角が 60° ならびに 75° であるゲルマニウムプリズムを用いた。

2. 実験

2.1 実験に用いた光学系

実験に用いた光学系を Fig. 1 に示す。高屈折率プリズムの反射面に焦点を結ぶようプリズムおよび平面鏡を配置した。入射角は平面鏡の角度を変え調整出来るようにした。測定に利用出来る光量を多くし、S/N 比を良く

Fig. 1 Experimental setup composed of flat mirrors with which incident and reflective angles are adjusted, an Au layer supported with PET film, a thin polymer film which is casted to the prism or to the Au layer, and a polarizer.

Table 1. Types of prisms for experiment

	Optical material	Incident angle
prism 1	Germanium	22°
prism 2	Germanium	60°
prism 3	Germanium	75°
prism 4	KRS-5	39°

するため、収束角が約 7.5° の一般に使用されている集光系を用いた。高屈折率プリズムとして、Table 1 に示すような反射面に対する入射角が 22°, 60°, 75° であるゲルマニウムおよび入射角が 39° である KRS-5 を用いた。それぞれのプリズムに対し、取付機構および入射角の調整機構を用意した。本実験に用いた光学系の特長はプリズムの全反射面に焦点を結ばせ、光束の収束角を大きくとっているため、小面積を高いスループットで分光出来ることである。ワイヤグリッド偏光子はプリズムの後に置き、P 偏光および S 偏光のそれぞれの偏光についてスペクトルが得られるようにした。使用したワイヤグリッド偏光子と同一のものを 2 個用意し、2 つの偏光面が垂直の時の光の洩れを測定した。その結果は、偏光面が平行の場合を 100% として、1740 cm⁻¹ で 0.23% および 1260 cm⁻¹ で 0.19% であった。

測定に使用したフーリエ変換赤外分光光度計は富士電機(株)製の FIRIS-100 で、検出器は Mullard の DLATGS (タイプ RPY99A/P5082) を用いた。光学ベンチ内部に乾燥した窒素ガスを 15l/min の流量で流し、十分置換した後、データを得た。分解能は 4 cm⁻¹ で、アポダイゼーション関数の形は三角形を用い、積算回数は 128 回で測定した。反射吸収の測定は入射角が 80° の SPECTRATECH 製の FT-80 を用い、P 偏光で行った。

2.2 薄膜が金属面に附着している場合

プリズムの全反射面に、圧着するだけで様な接触が得られるような弾性または可撓性のある金属面を用いた。

- ① 25 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに約 205 nm の厚さに金を蒸着したもの。
- ② 75 μm のポリエステルフィルムに、70 nm 以上の厚さにアルミニウムを蒸着したもの。(市販品)
- ③ 20 μm のアルミニウムのホイル。(市販品)
- ④ 20 μm のアルミニウムホイルに約 190 nm の厚さに金を蒸着したもの。

②と④の金の蒸着厚さは蒸着前後の重量差から計算により得た。②のアルミニウム蒸着厚さはメーカーのデータである。

400 倍の光学顕微鏡により、金属面を観察した。①は約 1 μm 径の凹凸が直径 100 μm 位の視野に数個散在しているが、全面的に平滑であるのに対し、②は数 μm 径の凹凸が同じ視野内に十数個散在し、③および④は、圧延によると思われる 1 μm 位の筋が 100 μm 位の幅に 50 本位着いており、平滑性はあまり良くない。

これらのフィルムを 25 mm $\times$ 50 mm の大きさに切り、これを基板とした。ポリ酢酸ビニル (PVAC) をトルエンに溶解し、その溶液をマイクロシリンジにとり、金属面に均一に塗布した。トルエンを自然蒸発させ、金属の表面に試料薄膜を形成させた。溶液の使用量と塗布面積から計算で得られた PVAC の塗布量は約 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、膜厚は約 25 nm であった。これらの試料について、80°の入射角における反射吸収スペクトルを、それぞれ PVAC を塗布していない金属面の単ビームの反射吸収スペクトルを基準として得た。プリズム 1, 2, 3, および 4 を用いて、PVAC を塗布する前の金属面の単ビームの ATR スペクトルを基準に、それぞれの ATR スペクトルを得た。

2.3 薄膜がプリズムの全反射面に、附着している場合

プリズム 1, 2, および 3 を用いて、P 偏光と S 偏光について、PVAC を塗布する前の単ビームの ATR スペクトルを基準にそれぞれの全反射面に形成した PVAC の薄膜の ATR スペクトルを得た。さらに、これらの薄膜の上から金属面を重ね合せ、P 偏光と S 偏光について、ATR スペクトルを得た。金属面としては PET フィルムに金蒸着したもの、アルミニウムホイルに金蒸着したものおよびアルミニウムホイルの 3 種類を使用した。

Fig. 2 Spectra of PVAC casted to gold surfaces obtained by grazing angle reflectance using P polarized radiation (A), by Ge prism at an incident angle of 22° using S polarized radiation (B), and P polarized radiation (C), by Ge prism at incident angles of 60° (D), and 75° (E), using P polarized radiation.

3. 結果と考察

Fig. 2 は PET フィルムに金蒸着し、その上に PVAC を薄く塗布したサンプルについて、種々な条件で測定した結果である。(A) は入射角が 80° である反射吸収法による P 偏光のスペクトルである。(B) および (C) はプリズム 1 を用いて得られた S 偏光および P 偏光によるスペクトルである。(D) はプリズム 2 を、(E) はプリズム 3 を用いて得られた P 偏光によるスペクトルである。1740 cm^{-1} のピークは、入射角が大きくなるに従って小さくなっている。一方 1260 cm^{-1} のピークは、入射角が増すに従って、1740 cm^{-1} のピークの大きさに対する比が大きくなって来ている。

Table 2 は金属面を変えたとともに、入射角が 80° である反射吸収法、および、入射角と材質が異なるプリズムを用いて ATR 法により得られた、PVAC の主要吸収ピークの吸光度を表にまとめたものである。PET 上の金蒸着面に形成した PVAC の吸光度は入射角が増加しても吸光度はそれほど大きく変化しないのに対し、他の金属面を用いた場合は入射角が 60° 以上で、吸光度は著しく減少している。蒸着面が金の場合でも、基材が PET とアルミニウムホイルの場合で大きく異なり、アルミニウムホイルの金蒸着面の場合は、入射角が 60° で吸光度は著しく減少している。

Table 2. Spectroscopic Results of PVAC Film Casted to the Metal Layer with Some Kinds of ATR Prisms

Absorbance at 1740 and 1260 cm ⁻¹ of PVAC								
Kinds of Metal layers Spectroscopic Methods	Au on PET Film		Au on Al Foil		Al Foil		Al on Polyester Film	
	1740	1260	1740	1260	1740	1260	1740	1260
Reflection-Absorption	0.0440	0.0332	0.0452	0.0362	0.0403	0.0288	0.0422	0.0296
ATR by Prism 1	0.1151	0.0826	0.0657	0.0577	0.0507	0.0480	0.0553	0.0519
ATR by Prism 2	0.0983	0.1021	0.0068	0.0090	0.0072	0.0079	0.0061	0.0085
ATR by Prism 3	0.0267	0.0325	0.0040	0.0049	0.0022	0.0027	0.0020	0.0026
ATR by Prism 4	0.0439	0.0366	0.0312	0.0302	0.0319	0.0302	0.0315	0.0294

Fig. 3 Spectra of PVAC casted to reflection surface of Ge prism at an incident angle of 22° without metal overlayer using S polarized radiation (A), and P polarized radiation (B), when pressing the PVAC film by aluminium foil using S polarized radiation (C), and P polarized radiation (D), and when pressing the PVAC film by Au layer supported with PET film using S polarized radiation (E), and P polarized radiation (F).

KRS-5 のプリズムを用いても、入射角が 22° のゲルマニウムほどではないが吸光度の増幅が得られている。PVAC の薄膜を金属面に形成した場合は、いずれの金属面でも、どのプリズムを用いても、S 偏光では吸収が観測されなかった。

Fig. 3 はプリズム 1 の反射面に PVAC を塗布し、

金属層のない場合と金属層のある場合について測定した P 偏光と S 偏光のスペクトルである。(A) および (B) は金属層がない場合で S 偏光および P 偏光により得られたスペクトルである。(C) および (D) は、金属層としてアルミニウムフォイルを用い、S 偏光および P 偏光により得られたスペクトルである。(E) および (F) は金属層として PET フィルムに金蒸着したものを用い、S 偏光および P 偏光により得られたスペクトルである。P 偏光では、金属面を重ね合わせるとスペクトルのピークの吸光度は増幅されるのに対し、S 偏光では、PET フィルムに金蒸着した面を重ね合せたときに、ピークの吸収は観測出来なくなり、アルミニウムホイルを重ね合せたときも、ピークの吸収は弱くなっている。Table 3 はプリズム 1, 2 および 3, の反射面に PVAC を形成させた場合の、金属面による吸光度の増幅についてまとめた表である。測定は、S 偏光と P 偏光について行った。PVAC 層を金属面に形成した場合といちちるしく異なる点は PVAC 層が金属面上にある場合、S 偏光ではすべての方法でピークが観測されなかったのに対し、PVAC 層が ATR プリズムの反射面上にある場合、入射角が 22° で PET に蒸着した金の面を重ね合せたときを除いて、すべての方法でピークが観測されていることである。

以上の結果について考察する。まず、入射角が臨界角に近いプリズム 1 とプリズム 4 を用いた場合の吸光度の増幅について 2 倍近い差が存在する。プリズム 1 とプリズム 4 は材質が異なり、前者の屈折率が 4.0 で後者の屈折率が 2.4 と大きく異なる。従ってこの差は、プリズムの光学的特性による差と考えて良い。プリズムの全反射面の外面の光の電界強度はマックスウェルの方程式を満足させる境界条件から導かれ、臨界角での P 偏光については次の式で与えられる¹⁰⁾。

Table 3. Spectroscopic Results of PVAC Film Casted to the Reflection Surface of the ATR Prisms Overlaid or not by Metal Surfaces.

Conditions of Overlayer		Absorbance at 1740 and 1260 cm ⁻¹ of PVAC							
		Without Metal Layer		With Au on PET Film		With Au on Al Foil		With Al Foil	
		1740	1260	1740	1260	1740	1260	1740	1260
ATR by Prism 1	S Polarization	0.0074	0.0074	note	—	0.0025	0.0011	0.0028	0.0013
	P Polarization	0.0084	0.0077	0.1061	0.0772	0.0548	0.0502	0.0560	0.0521
ATR by Prism 2	S Polarization	0.0033	0.0024	0.0009	0.0005	0.0016	0.0006	0.0015	0.0008
	P Polarization	0.0036	0.0026	0.0792	0.0881	0.0091	0.0099	0.0081	0.0088
ATR by Prism 3	S Polarization	0.0023	0.0013	0.0016	0.0009	0.0014	0.0007	0.0012	0.0009
	P Polarization	0.0023	0.0023	0.0556	0.0680	0.0047	0.0058	0.0041	0.0055

note: — means not to be detectable.

$$E_s/E_i = 2n_1/n_2 \quad (1)$$

E_s : 高屈折プリズムの外面に於ける反射面に垂直な電界の強さ

E_i : 入射光の P 偏光の電界の強さ

n_1 : 高屈折率プリズムの屈折率

n_2 : 反射面と接する誘電体の屈折率

プリズム 1 とプリズム 4 とは (1) 式の n_1 が異なり、屈折率の大きいプリズム 1 の方がより強い電界が境界面に存在し、大きい吸光度の増幅が得られていると考えられる。

次に、吸光度の増幅についての金属表面と入射角に対する依存性がある。光がプリズムの全反射面で反射する際の電磁界の侵入は、マックスウェル方程式の解として知られ、その電磁界はエバネツセントフィールドとよばれている。その侵入距離は電磁界の強さが e^{-1} に減衰するまでの長さとして次の式で与えられる^{11,12)}。

$$d_p = \frac{\lambda/n_1}{2\pi\{\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2\}^{1/2}} \quad (2)$$

ここで、

θ : 入射角

λ : 真空中の光の波長

である。

プリズムの反射面に重ね合せている金属面がこの距離より十分接近していると、電磁界が金属面に達し、金属面の反射の比重が大きくなる。またこれより離れると電磁界と金属面との相互作用は少なくなる。金属面での反射の場合、P 偏光では金属面上の物質による吸収は観測されるが、S 偏光では観測されない。一方、金属面がない場合には Table 3 に示すように P 偏光も S 偏光も全

反射面上の薄膜による吸収はほぼ同程度である。プリズム 1 では、PET に蒸着した金の表面を用いた場合、S 偏光による吸収が観測されないことから、PET に蒸着した金の表面は全面にわたって、電磁界の侵入距離より十分近くにあるといえる。その他の金属面の場合は侵入距離から離れた所もあるが、接近した表面もあるので、P 偏光では比較的高い吸光度の増幅が得られている。プリズム 2 では、PET に金蒸着した表面を用いた場合は P 偏光で十分高い吸収が得られているが、アルミニウムホイルとアルミニウムホイルに金蒸着した面を用いた場合、いちぢるしく吸収が減少している。同じ金蒸着でも、基材がアルミニウムホイルの場合は、PET の場合と異なり、アルミニウムホイルと同じ傾向にある。これは、アルミニウムホイルの面が PET フィルムの面に比べて粗いため、プリズムの表面と金表面の平均的な透き間が大きくなり、金表面に達するエバネツセントフィールドの強度が弱くなるためであると考えられる。

プリズム 3 を用いても、プリズム 2 の場合と同様な傾向が見られる。PET フィルムに金蒸着した面を使用した場合、P 偏光で比較強い吸収が得られているが、S 偏光による吸収も認められ、電磁界の侵入距離より離れている表面積が多くなっていることがわかる。

電磁界の侵入距離は波長にも依存するので、入射角が大きい場合あるいは表面が粗い場合、短波長側の増幅が弱くなる。PET フィルムに金蒸着をした面を用いた場合は、75° でも他の金属面と比較して大きい吸光度は得られているが、長波長側の方が強く増幅されている。

4. む す び

弾性のあるプラスチックに金属を蒸着した面を ATR の全反射面に重ね合わせるにより、それらの間にある薄膜による吸光度の増幅が得られることが確認出来た。このような構成の場合、金属を蒸着した面の粗さにより、金属面と ATR の全反射面との間にすきまを生じる。この影響を少なくするためには、入射角を小さくし臨界角に近い方がよい。実験の結果では、PET フィルムに金を蒸着した面と入射角が 22° であるゲルマニウムのプリズムを用いた場合、全波長範囲に亘り、最も大きい吸光度の増幅がおこり、透過スペクトルに相似なスペクトルが得られた。このときの吸光度の増幅は、P 偏光による入射角が 80° である反射吸収スペクトルの吸光度に対し、約 2.5 倍であった。入射角が 39° である KRS-5 のプリズムを用いた場合も同様に透過スペクトルに相似なスペクトルがえられたが、吸光度の増幅は入射角が 80° である反射吸収スペクトルの吸光度と同程度であった。

入射角が大きい場合でも蒸着面の平滑性が良いときは、吸光度の増幅は得られるが、高い波数では増幅の程度が小さくなる。

文 献

- 1) A. Otto: Z. Phys. **216**, 398 (1968).
- 2) R. J. Bell, R. W. Alexander, Jr., C. A. Ward and I. L. Tyler: surf. sci. **48**, 253 (1975).
- 3) G. N. Zhizhin, M. A. Moskalova, A. A. Sigarev and V. A. Yakovlev: Opt. Commun. **43**, 31 (1982).
- 4) Y. Ishino and H. Ishida: Anal. Chem. **58**, 2448 (1986).
- 5) A. Hartstein, J. R. Kirtley and J. C. Tsang: Phys. Rev. Lett. **45**, 201 (1980).
- 6) A. Hatta, T. Ohshima and W. Suetaka: Appl. Phys. **A29**, 71 (1982).
- 7) Y. Ishino and H. Ishida: Appl. Spec. **42**, 1296 (1988).
- 8) G. H. Davies and J. Yarwood: Laugm. **5**, 229 (1989).
- 9) C. G. L. Khoo and H. Ishida: Appl. Spec. **44**, 512 (1990).
- 10) N. J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy* Harrick Scientific Corp. p. 29 (1979).
- 11) N. J. Harrick: Ref. 10 p. 30.
- 12) F. M. Mirabella Appl. Spectrosc. Rev. **21**, p. 50 (1985).