装置と技術

表面分析用ポータブル FT-IR
—その性能と実用化—

N. J. HARRICK*・亀岡 優**・水谷由宏***

*Oak Ridge Centers for Manufacturing Technology, Oak Ridge TN 37831-8096

**赤外・ラマン分光技術センター, 日本パステック株式会社 大阪市淀川区西中島 6-5-3 (〒532)

***上智大学理工学部物理学科 東京都千代田区紀尾井町 7-1 (〒102)

(1997年11月17日 受理)

キーワード: FT-IR, リフレクタンス分光, 表面, フィルム, 赤外分光

A Portable Reflectance Spectrometer for Surface Inspection

N. J. HARRICK*, M. KAMEOKA**, and Y. MIZUGAI***

*Oak Ridge Centers for Manufacturing Technologies, Oak Ridge TN 37831-8096

**Technical center for Infrared and Raman Spectroscopy, Nippon Pastec Co., Ltd,
6-5-3 Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka 532

***Department of Physics, Sophia University, Kioi-cho 7, Chiyoda-ku, Tokyo 102

(Received November 17, 1997)

Keywords: FT-IR, reflectance spectroscopy, surface, film, Infrared spectra

1. 初めに

環境計測のための、ポータブルな FT-IR 分光計の開発は、対象とする物質を *in situ* でデータをとるために不可欠である。このためには、基本的に次の2つの要素を満たす装置が要求される。

1. 赤外領域の分光のため、波長がちょうど振動スペクトル領域(指紋領域)にあり、得られたスペクトルの解析、化学物質の同定が容易である。

2. ポータブルであるため、屋外のさまざまな環境で、非破壊の分析に威力を発揮できる。

我々は、疑似積分球を使った拡散反射型の表面分析装置をプロトタイプとして、それに小型の FT-IR 分光計を組み合わせた、感度の良い拡散反射分光装置を開発した。この表面分光装置によって、各種表面の拡散反射分光が可能になったので、装置の説明と評価、また得られた結果について報告する。

2. 装置とその改良

中赤外 FT-IR 分光はその性格からして、物理化学、分

析の強力な手段である。本講で述べる我々が製作した装置は、スペクトルの位置は勿論、定量的な測定が可能なので、対象としている物質の同定は勿論、そのモル濃度まで正確に決定できる。この種の分光法は従来それほど期待されるような計測手段ではなかった。その理由は、diffuse な拡散を利用した分光計の感度を向上させる試みがほとんどなされなかったためである。

最近、赤外から可視スペクトル域まで、広汎な分野の用途に FT-IR 赤外分光計^{1,2)}が使われ、威力を発揮している。我々はその技術を表面分析の分野で応用するために、表面計測 FT-IR 装置を開発したので、その光学系の説明や表面計測の方法を示す。

図1は検出ヘッドの部分、拡散反射型バレルの断面図である。左図で、紙面に垂直に入射した FT-IR 光が、中央のパラボラミラーによってサンプル上にフォーカスされると、その光は試料上で乱反射して拡散散乱する。この放射を楕円バレル型光学系で、右図のように検出器に集光するようにする。ここでサンプル窓は直径 2 mm で、ここに楕円の焦点の1つが来るように設計した。他方の焦点は当然検出器の表面になるように配置している。この測定

Fig. 1 Diffuse reflectance optics.

Fig. 2 Diffuse reflectance FT-IR spectrometer.

ヘッド部分は狭い空間に配置できるよう、現在、短軸長 63.5 mm, 焦点距離は 50.8 mm にした。

この検出ヘッド部分に、図 2 に示すように小型の FT-IR 装置からの平行光を導き、90°パラボラミラーでサンプル表面上に FT-IR 黒体光が焦点を結ぶようにした。サンプル表面から拡散した光は、図 1 で述べたような光学系で再び検出器上に集光することになる。検出器には、可搬型ヘッドに使用できる温度センサーの DLATGS 検知器を使用した。これは液体窒素で冷やす必要が無く、可搬型装置に最適のセンサーである。

このようにして、装置自体をどのような場所にも容易に持ち運べ、動作させて、表面のデータを得ることが可能となった。この装置を X-Y 移動ステージと組み合わせれば、2 次元スキャンが可能で、リフレクタンスを縦軸に表面状態のマップを作ることができる。

図 1, 2 に示したような検出系はいわゆる拡散反射分光計 (Diffuse reflectance spectrometer) と呼ばれるが、この吸光度は Kubelka-Munk の関係式、即ち反射係数を R として吸光度が $(1-R)^2/2R$ になることが知られている。これと、Beer の法則を比べてみる。吸収が極端に低い場合、即ち、 R が 1 に近づくと、吸光度は Beer の法則が $1-R$ であるのに対し、Kubelka-Munk の関係式は $(1-R)^2$ に比例することになる。このため感度は向上するが、反射光を抑えるため、我々が使用した光学系では、表面での拡散放射を、即ち物質表面からの乱反射光だけを集める

よう工夫がなされている。

スペクトルの測定は $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ (黒体炉の温度に直し約 1600 K) で行った。分解能は典型的には 4 cm^{-1} である。必要な場合は簡単に N_2 や Ar ガスでパージできるようになっている。また、FT-IR のコントロールやデータの積算、処理などがその場で行えるように、ラップトップ型コンピュータで制御ができる。

3. 結果と応用

上に述べたように、我々は FT-IR 赤外分光計を楕円球 (積分球) に応用して、物質表面の拡散分光の情報 (分光学的データ) を得る装置を開発してきたが、その性能についての評価を述べる。

紙は上記のような拡散分光計の性能をみるうえで、最適の物質のひとつである。金でコートしたミラーを紙の下に引き、サンプル窓に装着してスペクトルをとったのが図 3 である。図に示すように糊付き紙 (post-it) の 3 箇所のスペクトルを示したが、B や C の部分に比べ、A の高分子 (糊) のスペクトルでは $\text{C}=\text{O}$ バンドが 1750 cm^{-1} に、また CH 伸縮が 2930 cm^{-1} でリフレクタンスが急に増加していることが分かる。即ち領域 a (粘着力のある部分) のスペクトルではカルボニル基や CH 基が大幅に増加している結果が得られた。また、 3400 cm^{-1} 付近にもスペクトルの増大 (OH 伸縮) が見られ、水分の増加を意味している。これらのスペクトルは、見やすくするためオフセットをとってプロットしてあるが、実際は一つの検量線にある。その変化分だけを検量するプログラムによると、約 10^5 の S/N 比、吸収計数に換算して 10^{-4} 以下の変化でも検出できることが分かった。

Fig. 3 Spectra obtained from the surface of "Post-it" paper. Spectra of A, B and C are taken from the position a, b and c, respectively.
a: adhesive side, b: backside of a, c: paper not in contact with adhesive.

Fig. 4 Spectra obtained from the surface of sandblasted gold stained with oil.

upper spectrum, mineral oil; middle spectrum, silicone oil; lower spectrum, safflower oil. Mineral oil shows a strongest band at 2900 cm^{-1} due to the stretching of aliphatic hydrocarbons; silicon oil is easily distinguished by Si-C band at 1265 cm^{-1} and Si-O near 1000 cm^{-1} ; safflower oil is distinguished by the carbonyl bands at 1735 cm^{-1} .

図4には、別の例として、3種類のオイルのリフレクタンスの波数依存性をあげる³⁾。基板はサンドブラストした金蒸着板で、それに各試料を加えた。試料によって、 1500 cm^{-1} 以下と 3000 cm^{-1} 付近でスペクトルに顕著な

差がでている。後者のスペクトル領域では、飽和、不飽和脂肪酸の定量も可能である。解析は本論文の主旨ではないので詳細については述べる。本装置の評価の例として掲載した。

4. 結 論

我々はFT-IR装置を拡散放射分光に応用して「FT-IR拡散分光計」を製作した。その結果、S/N比の良い表面分光計として使用できることが分かった。感度として、 100 ppm 以下の赤外吸収の検出が可能である。これは顕微赤外分光法による検出感度に匹敵する高感度装置であると言える。我々の装置はバレル型拡散放射器と小型FT-IRを組み合わせ、光学系や解析システムを加えたものである。軽量で、持ち運びができ現場で使え、その場で解析ができるようにした。リフレクタンス分光に新しい手法を導入し、S/Nを上げるとともに、応用面で広い用途が考えられる。

文 献

- 1) V. Tank, E. Lindermeir, P. Haschberger, 水谷由宏, 亀岡 優: 分光研究 **44**, 141 (1995), and references there in.
- 2) 田隅三生: FT-IRの基礎と実際, 第2版, 1994年.
- 3) G. L. Powell, T. E. Barber, and J. T. Neu: SPIE **2541**, 142 (1995).