多重内部反射赤外分光法による環境計測

非会員高柳 史一 (アドバンテスト研究所) 非会員遠藤 礼暁 (アドバンテスト研究所)
 非会員丸尾 和幸 (アドバンテスト研究所) 会員吉田 春雄 (アドバンテスト研究所)
 会員庭野 道夫 (東北大学)

Environmental Measurement Technology Using Multiple Internal Reflection FTIR

Fumikazu Takayanagi, Non-member, Michiaki Endo, Non-member, Kazuyuki Maruo, Non-member, Haruo Yoshida, Member (Advantest Laboratories Ltd.), Michio Niwano, Member (Tohoku University)

Environmental sensor which can detect and identify environmental pollution in real time is needed. It could be made by using Multiple internal reflection FTIR(MIR-FTIR) because of its short measurement time and high sensitivity. We chose GaAs which transmits large band lights which many molecule vibration exist in. It is possible to identify the gas which exists in the atmosphere around the crystal by FTIR spectrums. It is also possible to measure concentration of the gas in the atmosphere by measuring peak intensity of it. The result of reproducibility experiment will be reported finally.

キーワード：環境センサ、多重内部反射赤外分光、GaAs

1. はじめに

ごみ焼却施設から排出されるダイオキシン類による環境汚染の問題[5]-[9]や、新築住宅、マンションの建材に含まれる化学物質が、室内で気化して住人に健康傷害を与える“シックハウス症候群”[10][11]など、大気中の微量な化学物質に起因する環境汚染が関心を集めている。

“シックハウス症候群”に着目すると、新築マンションの建材には防腐処理、あるいは防蟻処理のためにさまざまな物質を添加しており、これが気温条件、湿度条件によって大気中に放出することにより人体に影響を与える。しかし、これらの環境汚染物質がどのような生活条件のときに人体に影響を与える量で発生するのかを予測するのは困難である。このため、人間の健康を守るためには環境中を常に測定し続けることが必要である。すなわち大気中の微量な環境汚染物質を高感度にリアルタイムで検出し、さらに物質の同定まで可能な環境センサが必要となる。

現在、環境汚染物質の存在濃度や物質同定に用いられる代表的な手法としてガスクロマトグラフィー-マススペクトロスコーピー(GC-MS)があげられる。しかしこの分析方法は、1回の測定に要する時間が長く、また各々の測定に対して多くの複雑な前処理を必要とするため、連続して環境測定を行うことは困難である。

赤外分光法による有機分子の赤外線吸収観測は、測定

時間が短く、連続測定が可能であること、吸収スペクトル解析により物質の同定が可能であるという特徴がある。さらに、この赤外分光法に多重内部反射法を導入することにより検出感度を向上させることができる。遠藤らは多重内部反射法によって、Si ウェハ上の有機汚染を 10^{11} carbon atoms/cm² という高い感度で検出できることを示した[1]。従って、多重内部反射赤外分光法によって高感度な測定をリアルタイムで行える環境センサを実現することが期待できる。

多重内部反射赤外分光法で環境汚染物質を同定するには物質の持つ多くの種類の赤外吸収を観測する必要がある。我々の目的とする大気汚染物質は多くが有機物質であり、500 cm⁻¹~2000 cm⁻¹の波数域に吸収を持っているものが多く[2]、多重内部反射用プリズム結晶がこの波数帯域の赤外線透過する必要がある。遠藤らはプリズム結晶として Si ウェハを用いているが、Si は 2000 cm⁻¹ 以下の赤外線を透過しないので、環境汚染計測に用いる赤外結晶としては不適当である。一方 GaAs は 500 cm⁻¹~10000 cm⁻¹ という広い赤外透過帯域を持ち [3]、潮解性もなく、比較的安価に手に入る点で最適の赤外結晶であるといえる。

本報告では、この GaAs プリズム結晶による多重内部反射 FTIR 法を用いて有機物質検出実験を行ったので、その結果を報告し、本技術の環境センサとしての有効性について述べる。

2. 測定原理

<2.1> 測定原理 多重内部反射赤外交光法は、短時間で高感度な測定が行えることを特徴とし、主に物質の表面解析に用いられている。物質の表面状態はその物質のおかれている環境を反映するため、この技術を用いて環境センサを実現することが期待できる。今回我々が検討を行った、多重内部反射赤外交光法を用いた環境計測技術の原理を示す。

図1 プリズム結晶における赤外光の多重内部反射
Fig.1 Multiple internal reflection

図1に示すように、表と裏を研磨され、端面を45°に台形研磨されたプリズム結晶を環境中に暴露する。すると、環境中の環境汚染物質が、結晶表面に付着する。この赤外結晶の端面に赤外光を照射する。端面から内部へ入射した赤外光は、入射角が一定の条件を満たしていると表面で全反射を繰り返しながら結晶中を進行し、もう一方の端面から放出する。この間、赤外光が結晶表面で反射する際、表面にエバネッセント波と呼ばれる波長程度の波の滲み出しが起これ、表面に付着している環境汚染物質によるエネルギー吸収を受ける。1回の反射で赤外光がT倍に減衰されるとすると、Lambert-Beerの式よりTは、

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-Ac} \quad (1)$$

となる。ただし、 I_0 、 I は表面汚染前後の光反射強度、 c は表面の有機物の濃度、 A は定数である[4]。従って、表面の有機分子は、その分子に固有な振動数の赤外光をその量に応じて吸収する。従って、多重内部反射を起こすことによって赤外光は端面から放出するまで多数回有機汚染に吸収されるため、感度よく汚染の検出を行うことができる。

<2.2> 赤外結晶の赤外透過帯域 図2に[1]で用いられたSiと、今回導入するGaAsの多重内部反射赤外交光スペクトル、及び有機分子の主な分子振動による赤外線吸収領域を示す[2]。実線で示した領域が有機物による吸収領域である。実線の左には、赤外吸収の起源となる官能基、及び分子振動の種類を示す。ただし、Str.は伸縮振動、Scis.は変角振動、Rock.は横揺れ振動を示す。

図2下に示されるように、有機分子の主な官能基による赤外吸収モードは2000 cm⁻¹以下の低波数領域に集中している。多重内部反射法を用いて環境汚染物質を検出する場合、なるべく多くのこれらの吸収をとらえて物質同定を行う必要がある。したがって、用いる赤外結晶は低い波数領域まで赤外光を透過するものである必要がある。

図2 赤外結晶の赤外透過領域(上)と有機分子による赤外吸収(下);ただし多重内部反射法のため赤外透過量には基板表面での反射成分も含まれている。

Fig. 2 Transmission band width of prisms (upper) and infrared absorption of organic molecules (lower); absorption includes the reflectance of the surface by using MIR-FTIR.

ここでSiの透過スペクトルについて検討する。一般的に知られているSiの赤外透過特性[12]では、2000 cm⁻¹以下の低波数域の光も透過するが、図2上では、Siは2000 cm⁻¹以下の赤外光をほとんど透過していない。この原因として、光路長と、Si基板の不純物(ドーパント)がある。まず光路長であるが、本測定方法では赤外線が基板中を進行する距離が10 cm以上と長い。参考文献などでもちいられる赤外透過は、試料中を通る光路が2.3 mmであり、光路長が長くなると、特に低波数域において透過率が低下する。またドーパントであるが、図2でもちいたSi基板はp型(ボロンドープ)基板で抵抗率が10 Ωcmと、比較的低抵抗な基板であり、結果として図のように2000 cm⁻¹以下の帯域の光がほとんど通らなくなっている。このように、Si基板は不純物のドーパ量の違いにより赤外透過スペクトルが変化してしまい[13]、本研究の検出対象である空気中の低濃度な有機物質を正確に検出するためには問題がある。

低波数域の赤外光を透過するものとしては他にもKBr、KCl等があるが、これらは潮解、すなわち空気中の水分で変質してしまうため、大気環境の測定には不向きである。潮解性の無い赤外透過物質としてはGe、ZnSe、KRS-5な

どもあるが、この中で KRS-5 は機械的強度が不足している。本研究では多重内部反射数を増やすために基板を薄くすることが必要なので KRS-5 では問題がある。また、Ge や ZnSe は比較的高価である。これに対して GaAs は、高周波デバイス用の半導体基板として需要が高まっており、6 inch クラスのウェハでも数万円で入手できるようになった。以上の理由により、本論文では GaAs を採用した。

◀2.3> 赤外光の入射角条件 GaAs プリズム結晶に入射された赤外光が結晶内部で多重内部反射をおこす入射角条件に関する検討を行う。

図3 プリズム端面における光の入射

Fig.3 Incidence of infrared

図3にGaAsプリズム結晶端面から赤外光を入射したときの様子を示す。赤外結晶の端面は45°に加工されており、端面の法線に対し赤外光が θ_1 (deg)で入射するとする。この時の端面での屈折角を θ_2 、内部反射角を θ_2 、赤外結晶から外部に放出する内部反射光の屈折角を θ_4 と定義する。このとき、幾何学的考察により次の関係が成り立つ。

$$\theta_2 = 45 - \theta_3 \quad (2)$$

また、空気の屈折率を1、GaAsプリズム結晶の屈折率を n とするとSnellの法則により以下の関係をえる。

$$\sin \theta_1 = n \sin \theta_2 \quad (3)$$

$$n \sin \theta_3 = \sin \theta_4 \quad (4)$$

ただし、 n は3.27である。入射光が結晶中をもう一方の端面方向に進むためには $-45^\circ < \theta_2 < 45^\circ$ となるが、(3)式より $-90^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ においてこの条件は満たされる。また、 $\theta_4 > 90^\circ$ であれば、赤外光は表面で全反射を繰り返しながら結晶内部を進んでいく、すなわち多重内部反射となる。(2)(3)(4)式より $-90^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ の範囲でこの条件は満たされる。以上の考察よりGaAsをプリズム結晶として用いた場合、任意の入射角において多重内部反射が起こる。このた

め、プリズム端面に対する入射を容易に行うことができ、光学系も比較的大きな自由度を持つ。

3. 実験方法

図4に今回我々が実験を行った装置の概略図を示す。装置は、赤外光源(グローバ灯)、フーリエ変換型赤外分光器(BOMEM社MB-100 FTIR)、チャンバーから構成される。チャンバーは底面積4800 cm²高さ60 cmの台形柱型の箱であり、220 lの内容積をもつ。また、チャンバー内の試料ガスを排気できるよう排気口が設けられている。チャンバー内には赤外結晶(GaAs)、多重内部反射のための光学系、赤外光検出器(MCT)が置かれている。

チャンバー内は、一定量の試料を蒸発させることにより試料ガス雰囲気にすることができる。本研究では試料濃度をppmオーダーで制御することを目的としている。このためにはチャンバー容積を大きくしたほうが、低濃度環境を実現するのが容易である。また、実際の測定状態に近い環境を構成するためには全ての装置をチャンバー内に設置するのが理想であるが、赤外光源及び赤外干渉計はその大きさからチャンバー内に収めるのが困難なため、外に配置した。しかし、チャンバーにはKBrの窓が取り付けられているので、GaAsの透過波数帯域の赤外光がチャンバーの外部から内部へ導入される。

赤外光源から発した赤外光はフーリエ変換型赤外分光器によって各波長成分に分解された後、KBrの窓を通して試料ガス雰囲気となっているチャンバーの内部に照射される。さらに反射鏡で入射角を調整されて、45°に研磨された赤外結晶の端面に入射され、結晶内部で多重内部反射をおこしながら進行する。この際、入射光はエバネッセント波を通して、チャンバー内雰囲気中から結晶表面に付着した有機分子に吸収を受けながらもう一方の端面より放射する。この赤外光を反射鏡で赤外光検出器へ導き、各波長成分の強度を分析することによって有機分子による赤外吸収を観測する。なお、本研究では赤外結晶として、長さ90 mm、幅15 mm、厚さ0.6 mmのGaAsプリズム結晶を用いた。また、赤外光の結晶に対する入射角は約20°であり、(2)(3)式より赤外光はGaAsプリズム結晶中を約240回内部反射する。

実験ではチャンバー内でアセトン、ホルムアルデヒド、トルエンの3種類の試料を蒸発させて、GaAsプリズム結晶を通した赤外分光スペクトルを観測した。これらの物質は、シックハウス症候群の原因とされる住宅内の揮発性有機汚染としてあげられている物質である。また、各物質をさまざまな量で蒸発させることによって、チャンバー内の試料ガス濃度を変化させて赤外吸収スペクトルの変化する様子を観測した。同時にチャンバー内の試料ガス濃度をガス検知管(ガステック社製)で測定し、赤外吸収スペクトルとの相関を求めた。ガス検知管によるチャンバー雰囲気との

吸引は、外部の空気を吸引しないように、検知管と排気口の隙間をテフロンテープで密封して行った。なお、ガス検知管の誤差は、10～15 %程度が見込まれる。

図4 実験装置の概略図

Fig.4 Schematic diagram of the experimental set-up

4. 実験結果及び考察

<4.1> GaAs による赤外吸収スペクトルの観察 図5にチャンパー内にアセトン、ホルムアルデヒド、トルエンを蒸発させたときの吸光度スペクトルを示す。

図5 試料ガス雰囲気中の赤外分光スペクトル

Fig.5 FTIR Spectrums in sample gas atmosphere

測定時刻は蒸発開始から1時間後である。また、蒸発量はそれぞれ2 cc、1 cc、0.5 cc、測定時におけるガス検知管で測定した試料ガス濃度は2000 ppm、1250 ppm、380 ppmであった。

どのスペクトルにもC-H結合による吸収が 2700 cm^{-1} ～ 3100 cm^{-1} にみられる。しかし、アセトンとホルムアルデヒドにみられる 1750 cm^{-1} 付近のC=Oによる赤外吸収がトルエンのスペクトルではみられない。一方、トルエンのスペクトルではベンゼン環のC-H結合による吸収が 730 cm^{-1}

にみられるが他ではみられない。また、アセトンで 1360 cm^{-1} でみられるカルボニル基とメチル基の結合による吸収が他のスペクトルではみられない。

以上のように、GaAsを赤外結晶として用いることによって $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ に存在する物質に特有の赤外吸収を観測し、赤外分光スペクトルから物質を同定することが可能であることがわかった。

<4.2> 試料ガス濃度と赤外吸収強度の関係 図5に示す赤外分光スペクトルの吸収ピーク強度は、赤外結晶表面の有機物の付着量に強く依存する。また、結晶表面の有機物の付着量は、結晶が暴露されている雰囲気中の試料ガス濃度に強く依存する。従って、吸収ピーク強度と雰囲気中の試料ガス濃度とは強い相関を持つことが予想される。両者の相関を調べるため、チャンパー内で2 ccのアセトンを蒸発させた直後からの試料ガス濃度と、赤外吸収ピークの時間変化を測定した。結果を図6に示す。

図6 チャンパー内のアセトン濃度の時間変化

Fig.6 Time dependence of concentration of acetone in the experimental chamber

観測したピークは、図5で矢印で示した、 1750 cm^{-1} 付近のC=Oによる吸収ピークである。同時にガス検知管でアセトンの濃度を測定した。

ピーク強度は、蒸発開始から10分～20分で速やかに最高値に達し、そこから徐々に減少に転じている。一方、ガス検知管による雰囲気中のアセトンの濃度の測定値も、応答時間に最大10分程度の差があるものの、ほぼ同じ増減を示している。これは、試料を蒸発した後にチャンパー内のアセトンの濃度が急速に上昇した後、試料が壁面等に付着したりして濃度が徐々に減少する様子をあらわしている。従って、ピーク強度の増減はチャンパー内のアセトンの濃度の変化をあらわしており、図6の結果は多重内部反射赤外分光法によって、チャンパー内のアセトンの濃度をリアルタイムで測定することが可能であることを示している。

さらに多重内部反射赤外分光法による測定データと、検知管によるデータの詳しい比較を行う。検知管による測定では蒸発開始 20 分程度でアセトンの濃度が最大となり、以後徐々に濃度が減少する様子が見て取れる。一方、多重内部反射赤外分光法による測定データからは、蒸発開始直後から 10 分程度でチャンパー内の試料ガス濃度が最大となり、そこから 10 分程度で急激に濃度を減少させ、わずかに増加に転じた後徐々に濃度が減少している様子を見て取ることができ、より詳しい濃度変化を測定している。これは、検知管の 1 回の測定時間が 3 分～8 分であるのに対して多重内部反射赤外分光法の 1 回の測定時間は 1 分と短く、さらに連続して測定が可能であることによるものである。このことから、多重内部反射赤外分光法はガス検知管に比べてリアルタイム性に優れた測定手法であるといえる。次に、ピーク強度と試料ガス濃度との関係を調べるため、チャンパー内での試料の蒸発量を変えることによって雰囲気中の試料ガス濃度を変化させてピーク強度を測定し、検量線を作成した。また、ホルムアルデヒド、トルエンに対しても同様の実験を行い検量線を作製した。ただし、検量線作製にもちいた吸収ピークは、図 5 で矢印で示したピークであり、ホルムアルデヒドが 1750 cm^{-1} 付近の C=O による吸収ピーク、トルエンが 1490 cm^{-1} 付近のベンゼン環による吸収ピークである。図 7 に結果を示す。ただし、ピーク強度、試料ガス濃度ともに、時間的に安定している蒸発開始 1 時間後から 2 時間後までの平均値を用いた。

図 7 試料ガス濃度とピーク強度の関係
Fig.7 Calibration graph for sample gases

図 7 からアセトン、ホルムアルデヒド、トルエンの検量線の傾きはそれぞれ、 $2.8 \times 10^{-4}/\text{ppm}$ 、 $0.8 \times 10^{-4}/\text{ppm}$ 、 $0.4 \times 10^{-4}/\text{ppm}$ となる。これらの傾きの違いは、雰囲気中から有機分子が結晶表面に付着する際の付着率の違いや、表面に付着した分子の赤外吸収度の違いが考えられる。従って、多重内部反射赤外分光法で雰囲気中の試料ガス濃度を測定するためには、測定対象物質ごとの検量線を作成す

る必要がある。

<4.3> 再現性実験 センサシステムとしてリアルタイムで測定を行うためには、環境汚染物質の濃度変化を再現よく測定する必要がある。

本実験では、蒸発と排気を繰り返して再現性の検証を行った。図 8 に実験結果を示す。実験は、1 cc のアセトンをチャンパー内で蒸発させ、1 時間後にチャンパー内を 1 時間排気する、というプロセスを 2 回繰り返す間、 1750 cm^{-1} の C=O 及び 1370 cm^{-1} の C-H 変角振動による赤外吸収ピーク強度を観測することによって行った。

1 回目、2 回目のプロセス共に、C=O 及び C-H による赤外吸収ピークは蒸発開始後約 10 分で飽和に達し、排気開始後約 20 分で実験開始直後のレベルに減少している。また、2 回目のプロセスの 1 回目のプロセスに対する排気直前のピーク強度の違いは C=O, C-H 共に 5% 程度である。ガス検知管の誤差が 15% 程度であることからこの値は比較的良好である。以上より、多重内部赤外分光法により環境汚染物質の濃度変化を再現よく測定することが可能であることがわかった。

図 8 再現性実験
Fig.8 Reproducibility experiment

5. まとめ

多重内部赤外分光法を環境計測技術として応用するために、GaAs プリズム結晶を用いて有機物質の赤外吸光スペクトルを測定した。アセトン、ホルムアルデヒド、トルエンの赤外分光スペクトルを測定したところ、 2900 cm^{-1} の C-H 結合による吸収以外に 2000 cm^{-1} 以下のさまざまな官能基による吸収も観測することができた。このスペクトルを解析することによって、GaAs 表面の物質を同定することが可能である。次に、実験チャンパー内で試料を蒸発させ、GaAs プリズム結晶及びガス検知管を用いてチャンバ

一内の試料ガスの濃度変化を測定したところ、多重内部反射赤外分光法はより詳しく濃度変化の様子を測定することが可能であることがわかった。これは、多重内部反射赤外分光法の測定時間が短く、連続測定が可能であることによる。また、プリズム結晶が暴露されている雰囲気中の試料ガス濃度と吸光度スペクトルの赤外吸収ピーク強度との関係を調べたところ、同じ濃度でも物質によって異なった強度を示すことがわかった。この原因としては、観測する吸収ピークの種類の違いのほかに、気相中から結晶表面への附着確率の違いが考えられ、試料ガス濃度を測定するには物質ごとの検量線を作成する必要があることがわかった。さらに、再現性実験の結果、再現性も良好であることがわかった。以上の結果より、多重内部反射赤外分光によってリアルタイムの環境モニタリングが十分可能であると結論できる。

(平成 12 年 6 月 22 日受付, 同 12 年 11 月 6 日再受付)

文献

- [1] M. Endo, H. Yoshida, Y. Maeda, N. Miyamoto, M. Niwano, Appl. Phys. Lett., **75**, 519(1999)
- [2] George Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies Tables and Charts (WILEY), Second Edition
- [3] 田隅 三生, FT-IR の基礎と実験 (東京化学同人), 第二版
- [4] N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy (Harrick Scientific Corporation)
- [5] 本間編, データガイド地球環境, 青木書店, 1995.
- [6] T.コルボーン, D.ダマノスキ, J.P.マイヤーズ, 長尾 力訳, 奪われし未来, 翔泳社, 1997.
- [7] 筏, 環境ホルモン, 講談社, 1998.
- [8] 「化学」編集部, 環境ホルモン&ダイオキシン, 化学同人, 1998.
- [9] 左巻, 桑嶋, 水谷編, ダイオキシン 100 の知識, 東京書籍, 1998.
- [10] 武広, 荒井, 権藤, 涌井, 寒河江, “新築集合住宅における空気質 (その 2),” Proceedings of 18th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, pp. 111-114, Apr. 2000.
- [11] 石黒, 呂, 長谷川, “住宅内の空気質に関する研究,” Proceedings of 18th Annual Tech. Meeting on Air Cleaning and Contamination Control, pp. 279-285, Apr. 2000.
- [12] 応用物理学会, 応用物理データブック, 丸善, 1994.
- [13] 渡辺, “赤外吸収法による低抵抗シリコンウェーハ中の酸素濃度測定,” 電子工業月報, 平成 9 年 9 月号, pp. 25-34, Sep. 1997.

高柳 史一

(非正員) 1971 年 4 月 28 日生まれ。1997 年 3 月 京都大学大学院工学部材料工学課修了。同年 (株) アドバンテス研究所入社。1999 年から環境センシングシステムの研究に従事。

遠藤 礼暁

(非正員) 1969 年 7 月 2 日生まれ。1997 年 3 月 室蘭工業大学生産情報システム工学専攻卒業。同年 (株) アドバンテス研究所入社。半導体表面汚染検出装置の研究開発に従事。工博。

丸尾 和幸

(非正員) 平 3 神戸大・理・地球科学卒。同年 (株) アドバンテス入社。平 11 年 東北大学院博士課程電子工学専攻了。工博。ケミカル・フィジカルセンシング, 信号処理, センサシステムの研究に従事。電子情報通信学会、画像電子学会会員。

吉田 春雄

(正員) 1968 年北大工学部応用物理学科卒業。同年タケダ理研工業株式会社 (現在の (株) アドバンテス) に入社。主としてマイクロ波測定器開発、ジョセフソン電圧標準装置の研究を担当した。1998 年以降 300 mm シリコンウェーハ表面有機汚染分子の非接触・非破壊検出研究を担当した。2001 年 4 月 1 日より産業技術総合研究所に移籍。工学博士。

庭野 道夫

(正員) 1980 年東北大学大学院理学研究科博士課程修了。1980 年宮城教育大学助手。1986 年東北大学電気通信研究所助手、1988 年同助教授、1998 年同教授、現在に至る。半導体表面物性、分子エレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会、物理学会、表面科学会などの会員 (理学博士)。