表面設計基礎講座 (第XXI講)

色材, 69 [11], 784-793 (1996)

FT-IR 分光法による材料解析

寺前紀夫*・石岡寿雄*

1. はじめに

赤外分光法の歴史は古いが、1970年代に入ってからフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光計が分析機器として完成度の高い装置に発展してきたことが、FT-IR 法による材料解析が種々の分野で広く行われている元となっている。FT-IR 法の出現によって従来の分散型分光光度計では分析困難であった試料系の解析が容易となってきた。さて、赤外吸収の測定は $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域で行われることが多い。この領域の光、つまり赤外線のエネルギーは分子振動のエネルギーと対応しており、分子が振動するとき双極子モーメントが変化すると赤外吸収が観測される。分極率が変化する分子振動はラマンスペクトルで観測できる。赤外、ラマンなどのようにスペクトルが分子振動に関する情報を与えるものを総称して振動分光法ともいう。スペクトルが分子振動に由来することから、化学結合に関する直接的情報が得られるという特徴を持っている。固相、液相、気相いずれの状態でも測定でき、化学組成、構造、配向性、分子間相互作用、またそれらの材料中での分布など、種々の情報を取得できる。反面、スペクトルが複雑で全てを解析することは極めて困難である。とはいえ歴史が古い分、過去の知識の集大成を利用することにより問題の解決を行える。

赤外吸収スペクトルが特に有機物質の分析にきわめて重要な役割を果たしていることは周知の事実である。有機化合物の分析というとき、NMR 法が極めて高い有用

性を持つことは良く知られており、化学シフト、スピン-スピン結合定数、緩和時間などが情報として得られる。赤外分光法では化学シフトに対応する吸収帯の波数が主たる情報であるが、NMR 法とは異なり、溶液試料ばかりでなく、固体試料の測定や配向性の解析、また、顕微測定や表面分析が可能であり、反応場などの *in-situ* の測定や時間分解測定が可能であるという利点がある。

2. 赤外スペクトル解析の基礎

赤外吸収スペクトルを用いて試料を分析する場合、特性吸収帯の波数シフトや吸収強度の増減に着目して解析が行われる。赤外吸収スペクトルを理解する上では、質量 m_1 の原子と質量 m_2 の原子がバネで結合されていて、ある平衡点を中心に伸縮している二原子分子の振動を考えるとよい。このような二原子分子の振動数は古典力学を用いて計算できる。バネが伸縮するときその変位に比例した復原力が働く調和振動子モデルといわれる近

〔氏名〕 寺前 まえ のりお
〔現職〕 東北大学大学院理学研究科教授
〔趣味〕 スキー、登山
〔経歴〕 1977 年東京大学大学院工学系研究科工業化学専攻博士課程修了、1978 年東京大学工学部助手、1987 年東京大学工学部講師、1990 年名古屋大学工学部助教授、1993 年より現職

〔氏名〕 いしおか としお
〔現職〕 東北大学大学院博士課程 1 年
〔趣味〕 囲碁
〔経歴〕 1992 年東北大学理学部化学科卒、1992 年～1993 年東洋紡績 (株)、1996 年東北大学大学院理学研究科修士課程修了後、博士課程へ進学

平成 8.9.12 受理

Analysis of Advanced Materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Norio TERAMAE and Toshio ISHIOKA

*東北大学大学院・理学研究科・化学専攻
宮城県仙台市青葉区荒巻 (〒980-77)

似法を用いると、波数 ν (cm^{-1}) は次式で与えられる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

ここで、比例定数 k [N/m] はバネの強さに関係する量で、力の定数とよばれ、 c は光の速度 [cm/s] である。 μ は換算質量で、 $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ と表される。

式(1)から、原子を結ぶバネの強さ、つまり結合の強さが変わらなければ軽い原子に関連した振動ほど高波数側に吸収が現れることになる。例えば、 H_2 、 HD 、 D_2 のように二原子間の結合の強さ k が等しいと考えられるときには、振動の波数は原子の質量の増加と共に減少する。また、力の定数 k が大きいほど高波数側に吸収帯が現れる。単結合、二重結合、三重結合の力の定数 k は約 5, 10, 15 N/cm であり、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ の伸縮振動は 2100~2300, 1600~1700, 1000~1200 cm^{-1} 付近に現れるので結合の強さに対応できる。

表-1 はカルボニル基の伸縮振動が置換基によってどのように変化するかを示したもので、置換基の電子供与性が強くなるほど低波数側にシフトすることが分かる。カルボニル基へ電子が供給されることで $\text{C}=\text{O}$ 結合のイオン性が高まり、原子を結ぶバネの強さが弱くなったと考えることができる。表-2 に原子 X と水素の伸縮振動が現れるおよその波数を示す。 X 原子の電気陰性度が大きくなるほど、つまり周期表で右上方へある原子ほど $\text{X}-\text{H}$ 伸縮振動の波数が高くなることも表-1 の場合と同様に考えることができる。

表-1 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ 型化合物の ν ($\text{C}=\text{O}$)

R_1	R_2	波数 (cm^{-1})
F	F	1928
F	Cl	1868
F	H	1834
H	H	1745
CH_3	OCH_3	1742
CH_3	C_6H_5	1692
CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)$	1687

表-2 $\text{X}-\text{H}$ 伸縮振動のおよその波数 (cm^{-1})

B-H (2500)	C-H (3000)	N-H (3400)	O-H (3600)	F-H (3960)
Al-H (1820)	Si-H (2150)	P-H (2350)	S-H (2570)	Cl-H (2890)
	Ge-H (2070)	As-H (2150)	Se-H (2300)	Br-H (2560)
	Sn-H (1850)	Sb-H (1890)		I-H (2230)

図-1 はステップ構造を持つ単結晶の白金原子上へ吸着した一酸化炭素の赤外反射吸収スペクトルで、平らなテラスの白金原子上に吸着したものは 2088 cm^{-1} に、段差のステップの白金原子上に吸着したものは 2058 cm^{-1} に吸収を示す。一酸化炭素は本来 2151 cm^{-1} に吸収を示すが吸着することで低波数シフトを起こす。図-1 の二つの吸収帯は on top という吸着様式に対応し、白金原子の直上に CO 分子が吸着しているが、二つの白金原子にまたがって吸着する on bridge という吸着様式では 1840 cm^{-1} と大きく低波数シフトする。このようなシフトした吸収から吸着形態とその量を知ることができる。白金単結晶を真空中におき、 CO 分子を系内に導入したとき、時間と共に赤外スペクトルがどのように変化するかが図-1 のスペクトルで上から順に示されている。時間の経過と共に 2088 cm^{-1} の強度が弱くなり、2058 cm^{-1} の強度は増大する。このことから、 CO 分子

図-1 白金のテラス構造と吸着一酸化炭素の経時変化
温度: 158K, 被覆率: 0.010ML
[Y. J. Chabal, SPIE, 1145, 36, 39, 1989]

図-2 EMAA(44)-PEOX 混合物の FT-IR スペクトル

の導入直後は CO はテラスの白金原子に吸着するが次第にテラスの方へ移動する様子が分かる。

吸収帯の波数シフトにより分子間相互作用を解析することもできる。ポリエチレン-メタクリル酸共重合体 (EMAA) とポリエチルオキサゾリン (PEOX) とを混合すると図-2 の C=O 伸縮振動領域スペクトルに示すように EMAA, PEOX 単独には現れない吸収帯が観測される。混合により EMAA の OH 基と PEOX の C=O 基がある程度水素結合し、EMAA の C=O 基によるものが 1724cm^{-1} に、また PEOX の C=O 基によるものが 1614cm^{-1} の吸収帯に現れ、これらを用いて混合物の水素結合量を評価することも可能となる。

また、高分子薄膜を延伸するような場合、ある結合に対して引っ張り応力が加われば原子間距離が伸び、その結合の力の定数は小さくなるので、結合の伸縮振動は低波数側へシフトし、逆に圧縮応力が加われば高波数側へシフトすることになる。

吸収帯の波数や強度とともに、半値幅もスペクトル解析の上で重要な情報を与える。図-3 はシリカ表面にエーテルを吸収させたときのスペクトル変化である。孤立したシラノール基の OH 伸縮振動は約 3750cm^{-1} に鋭い吸収を示すが、図の 1 から 5 と順にエーテルの吸着量が増大すると OH 伸縮振動の吸収帯は低波数側へシフトし、強度が増大すると共に半値幅が広がる。これは水素結合の生成に伴ってエネルギー的に安定化し、双極

図-3 アエロジルの赤外吸収スペクトル

1 : 400°C での排気試料
2 ~ 5 : 種々の圧力で $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ を吸着させた後の試料

子モーメントの変動も大きくなり、水素結合の度合いによる種々のエネルギー状態が存在することに対応する。

上記のように、ある振動モードの吸収帯のシフトなどから、その振動に関与する原子団の状態を知ることができる。

3. FT-IR 法利用の基礎

FT-IR 法というのは一口でいえば、干渉計で光を干渉させて測定される干渉縞 (インターフェログラム) をフーリエ変換して単光束の赤外スペクトルを得る方法のことである。

FT-IR 分光計が明るい分光計であり、短時間で測定できるといった特徴は FT-IR 法が普及した現在では言及する必要がなくなったともいえる。FT 分光法の元来の出発点は光の波長を正確に求めようというものであり、FT-IR 法で得られるスペクトルはその絶対波数の精度が高いという特長がある。これが積算による SN 比の向上の基礎となっており、微小な吸収強度や波数シフトの変化の解析を差スペクトル法などの利用で容易とした。一方、FT-IR 法では、分散型の場合と異なり、測定試料と対照試料とを同時に測定することはできず、原理的にシングルビームの測定となる。したがって、大気中の水や二酸化炭素による変動の影響を受けやすく、演算処理を施してもその影響を完全に除去するのは困難で

表-3 測定対象と測定方法

測定対象 \ 測定方法	透過法	ATR法	正反射法	拡散反射法	RAS法	発光法	光音響法
粉末試料	◎	△	×	◎	×	×	◎
塊状試料(硬)	△	△	△	△	×	×	◎
塊状試料(軟)	×	◎	×	△	×	×	◎
金属板上有機薄膜	×	○	◎	△	◎	◎	○
無機(半導体)上有機薄膜	○	○	◎	△	○	△	○
有機薄膜上有機薄膜	○	○	×	△	×	×	○
水溶液試料	△	○	×	×	×	×	×
微小試料	◎	◎	◎	○	○	○	○
表面層	△	◎	△	○	◎	○	◎

◎好適, ○やや適, △やや難, ×困難

ある。微弱な吸収の差を議論するときには、乾燥空気や窒素で光路内をパージして測定を行うことが必要となる。

FT-IR法を用いて、極微小試料の測定、極微量物質の検出、高吸収試料の測定、表面・界面の解析、深さ方向の分析、また最近では時間分解測定や相關技法を用いた二次元赤外分光などの測定が行われるようになってきて、各種工業材料の評価や工程管理などの面で多用され始めている。

赤外法に多くの試料調製法・測定法があることは、種々の試料系に対して最も適している測定法を選ぶ特長があると同時に、どの方法を選択すべきかを考えなくてはならないという欠点もある。試料形態や分析目的に応じた、適切な測定法の選択と試料の前処理、および測定原理に従ったスペクトル解析を行うことが重要となる。試料形態によって、どのような測定法を用いればよいか、そのおおまかな選択基準を表-3に示す。例えば塗膜のように金属板上有機薄膜の測定に対しては、ATR法、RAS法、発光法など種々の計測法が適用できるが、有機薄膜の厚さや下地の金属板の種類と状態によって最適な方法は異なってくる。塗膜が赤外光の波長よりも厚ければ(例えば $10\mu\text{m}$ 程度)ATR法を、波長に比較してかなり薄ければRAS法を用いて解析するのが一般的といえる。このような試料形態に応じた測定法の選択を行うには、各計測法の原理などをある程度理解しておく必要がある。

以下、種々の分野にわたるFTIR法の応用の中で材料の分析、特に表面・局所分析という立場から、表面分

析法の中でも極微小領域の計測が可能な顕微法、極表面層の検出が可能な反射吸収法、深さ方向の分析が可能なATR法や光音響法などを主として取り上げその基礎的側面と測定上の注意点及び応用例について述べる。

4. 赤外分光法による表面・局所分析

4.1 ATR法

ATR (Attenuated Total Reflection) 法は全反射吸収スペクトル法ともいわれ、ゴム状試料のように不溶、不融の物質のスペクトル測定に好適である。バルクな物質はもとより、薄膜や溶液、場合によっては繊維状物質や粉末試料のスペクトル測定、また表面分析などに応用されており、FT-IR法の計測法の中では代表的な測定手法である。

試料($n=n_2$)に、屈折率の高い媒質($n=n_1$)を密着し、臨界角($\theta_c = \sin^{-1} n_2/n_1$)より大きな入射角(全反射条件)で赤外光を入射して測定する。全反射が生じると光は界面で試料側に若干しみこんで反射される。しみこんだ光をエバネッセント波といい、この波はその振幅が境界面から試料側に指数関数的に減衰する。試料に吸収の無い波数域では入射光はそのまま全反射するが、吸収のある領域では吸収の強さに応じて反射光強度が減少するので吸収スペクトルに類似のATRスペクトルが得られる。エバネッセント波の振幅が $1/e$ に低下する深さを浸入深さ dp と定義すると、光の波長 λ 、入射角 θ に対して、試料が光を吸収しないとき、次式のように与えられる。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (2)$$

通常の場合、試料による光吸収は無視でき、上式をスペクトル解析の基礎として用いてよい。式(2)から、入射角 θ 、または高屈折率媒質の屈折率 n_1 が大きいほど、また高波数側ほど浸入深さは小さくなり、試料表面に近い情報がスペクトルに反映されることが分かる。浸入深さ dp は波長の $1/5 \sim 1/20$ 程度である。ATRスペクトルの約83%が dp 内の情報で、約99.9%が $3dp$ 内の情報となる。ATR強度は入射角が小さいほど大きくなるが、スペクトル形状は屈折率の異常分散の影響を受けやすくなり、スペクトルの形状変化やピークの低波数シフトが生じる。対応策としては、入射角を大きくすることや、Geなどの屈折率が大きいプリズムを利用することが挙げられる。表-4に代表的な測定条件での dp/λ を示す。 dp はおおよそ波長の $1/5 \sim 1/20$ であ

る。

ATR 法で入射角を変えて試料の深さ方向の分析を行う例を図-4 に示す。厚さ 0.1mm のポリエチレンテレフタレート (PET) の上に厚さ 0.56 μm のポリ塩化ビニル (PVC) がある二層膜の試料の 1 回反射の ATR スペクトルで入射角によるスペクトルの変化が示されている。プリズムに Ge を用いている。入射角を 30 度から 60 度と大きくすると、PET による吸収帯と PVC による吸収帯の強度比が異なってくるのが分かる。入射角が大きいときには試料の表面層に近い PVC による吸

収が ATR スペクトルに強く反映される。

ポリプロピレン (PP) へ滑剤としてアミド化合物を添加してフィルム表面の滑り性を検討すると、滑剤の種類とフィルム調製法によって表面物性が大きく異なることがある。滑剤である二重結合を持つエルカ酸アミドとベヘン酸アミド、またフィルム調製法としてキャストフィルムからミネートフィルムか、これらの組み合わせで摩擦力の傾向が大きく異なり、かつ添加量の増大がそのまま物性には反映されない。摩擦力が小さく滑り性が良いものは、表-5 に示すように、ATR スペクトルで母材の PP の吸収とアミド化合物の吸収強度比が大きくなっており、表面に滑材がブリードしていることが分かる。この結果は表中の XPS による表面の元素分析で、窒素の存在量との対応からも支持される。低密度ポリエチレン表面を硫酸-クロム酸混液で処理したとき、表面にどのような官能基が生成するか、また処理条件による変化はどの程度か、といった解析にも ATR 法は有用でその結果を図-5 にしめす。ATR 法は XPS に比較して簡便であり、XPS で有機物質を測定するときに問題となるチャージアップの影響もなく、表面改質などの解析に適用できる。

4.2 RAS 法による薄膜の解析

RAS (Reflection Absorption Spectroscopy) 法は、反射吸収法、偏光反射法、高感度反射法などともいわれ、入射面に平行な p 偏光を大きな入射角 (例えば 80 度程度) で試料に入射して薄膜の定量、配向解析等を行う。特に金属基板上の有機薄膜に対してよく用いられる。

基板が金属で薄膜の厚さ d が光の波長 λ に比較して十分小さく、 $1/10$ から $1/100$ 程度以下の厚さの場合、媒質/基板のエネルギー反射率を R_0 、試料による反射率の変化を ΔR とすると、入射角 θ の p 偏光に対して次の近似式が成立する。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{4n_1^3 \sin^2 \theta}{n_2^3 \cos \theta} \alpha d \quad (3)$$

表-4 ATR 結晶の特性と波長単位の浸入深さ

ATR 結晶 材質	屈折率 n_1	臨界角 $n_2=1.5$	dp/ λ		
			30°	45°	60°
KRS-5	2.4	38.7°	—	0.20	0.11
ZnSe	2.4	38.7	—	0.20	0.11
Si	3.5	25.4	0.18	0.08	0.06
Ge	4.0	22.0	0.12	0.07	0.05

図-4 PVC (0.56 μm) / PET (0.1mm) 二層膜の ATR スペクトル
〔寺前紀夫：現代化学, 64 (1988)〕

表-5 ポリプロピレンフィルムの滑り性

滑 剤	製作法	動摩擦係数 (g)	ATR 吸収強度比	XPS		
				C (%)	O (%)	N (%)
エルカ酸アミド	キャスト	43	1.83	92.7	4.4	2.9
〃	ラミネート	205	0.26	99.2	0.6	0.2
ベヘン酸アミド	キャスト	208	0.87	96.3	1.8	1.9
〃	ラミネート	80	2.16	94.9	2.6	2.5

図-5 硫酸-クロム酸混液 ($K_2Cr_2O_7 : H_2O : H_2SO_4 = 4.4 : 88.5 : 7.1$, 重量比) で処理したポリエチレン表面の ATR スペクトル
①未処理②30s③ 2 min, $70^\circ C$

図-6 銀基盤上の PMMA の RAS (6000scans)

ここで, α は薄膜の吸光計数である。薄膜の透過スペクトルでは $\Delta I/I_0 = -\alpha d$ なので, RAS の方が $4n_1^3 \sin^2 \theta / n_2^3 \cos \theta$ 倍高感度となる。

金属基板上に垂直な s 偏光を入射すると光の位相変化はほぼ 180 度となり基盤表面では入射光と反射光とが打ち消し合う。一方, p 偏光入射では, 金属基板上の電場の振幅は強くなり且つ基板に垂直に形成される。このため基板表面に垂直な双極子モーメントを持つ分子振動のみを検出できるという表面選択律があり, これを用いることによって基板表面の化学種の配向に関する情報が得られ, 表面処理や吸着などの現象の解析に応用される。

図-6 の厚さ $25 \text{ \AA}$ のポリメチルメタクリレート (PMMA) の測定結果に見られるように極めて薄い膜の解析が可能である。最適入射角は基板の種類や波長によって変化するが, 実際上は $70 \sim 80$ 度程度の入射角で測定が行われている。

図-7 は, アルミ基板の上に物理吸着させたアラキジン酸の赤外スペクトルを RAS で測定し, それを KBr 錠剤法による測定結果と比較したものである。図より, 2879 cm^{-1} と 2966 cm^{-1} に現れるメチル基の対称, 逆対称 CH 伸縮振動による吸収帯の強度が RAS で大きく,

図-7 アラキジン酸 ($n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$) の赤外スペクトル
(a) Al_2O_3 上の単分子吸着膜の RAS
(b) KBr 錠剤法による透過スペクトル
[D. L. Allara, R. G. Nuzzo, Langmuir, 1, 45 (1985)]

2851 cm^{-1} と 2919 cm^{-1} のメチレン基による対称, 逆対称 CH 伸縮振動の吸収帯の強度が RAS で小さくなっていることが分かる。メチレン基の CH 伸縮振動の遷移モーメントはメチレン基の面内にあるので, 基板に対してメチル基は垂直でメチレン基はかなり並行になっている, つまり炭素鎖が基板に垂直な状態をとって伸びていることが示される。振動による遷移モーメントの向きと大きさを見積もれば, 基板に対する分子の平均配向角を算出することもできる。

RAS は一般には平滑な金属基板上の薄膜に対して適用されているが, 測定系自体は粗面に対しても, また金属以外の基板の場合にも適用できる。例えばガラス基板上の有機薄膜に対しては図-8 の LB 積層膜の例に示すように, s 偏光でも p 偏光でもスペクトルが得られ, 入射角と偏光状態によってスペクトルが上向きに出たり下向きに出たりする。金属基板の場合と異なり, $60 \sim 70$ 度の入射角でピーク強度は大きくなる。このピーク強度を用いて定量を行う場合には単分子層の検出も可能であるが, 詳細に解析する場合にはフレネルの公式にたちもどって検討する必要がある。

4.3 拡散反射法と光音響法

粉体試料や繊維などの粗面を持つ試料の簡便な測定法に, 拡散反射法 (DRS : Diffuse Reflectance Spectroscopy) と光音響法 (PAS : Photoacoustic Spec-

図-8 ガラス基盤上のステアリン酸薄膜 (100 nm) の反射スペクトルの入射角度依存性 (左) 平行偏光, (右) 垂直偏光 [A. Udagawa et al., Appl. Spectrosc., 40 (6), 794-797 (1986)]

troscopy) とがある。粉体試料中に入射した光が吸収を受けた後、試料表面から拡散光として再放出され、その強度変化を測定する方法が DRS で、光吸収量を熱変化として測定する方法が PAS である。

DRS では、試料を希釈剤と混合したり、試料をそのまま測定したり、試料の上に KCl 粉末を上乗せして拡散反射光を測定する。KBr, KCl, Ge, ダイヤモンド粉末を希釈剤して測定する際は粒径を波長程度にする。粒径が大きいとスペクトルは不明瞭なものとなる。粉体試料の測定以外に、液体クロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーで分離した成分を希釈材に捕集し、溶媒を揮散させて定性、定量分析することにも応用される。定量的取り扱いには、試料厚さが無限大とみなせるときの反射率を R_∞ として Kubelka-Munk 関数 $F(R_\infty)$ を用いる。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (4)$$

試料の吸収が弱いときには吸光係数 ϵ を用いて $K = \epsilon C$ となり、散乱係数 S が一定ならば KM 関数は試料濃度

図-9 ゼオライト表面に吸着したピリジンの脱離に対する温度の影響

[D. E. Leyden and R. S. S. Murphy, Trends Anal. Chem., 7, 164 (1988)]

C に比例する。

図-9 はゼオライトに吸着したピリジンについて 40°C から 200°C まで昇温したときのスペクトル変化を示している。昇温と共に 1440 cm^{-1} と 1480 cm^{-1} のピーク強度が低下し、1540 cm^{-1} のピーク強度が増大している。1440 cm^{-1} のピークは 1480 cm^{-1} のものより急激に減少し、これは水素結合したピリジンに由来する吸収で、1480 cm^{-1} の吸収はルイス酸に結合したピリジンに由来すると考えられる。1540 cm^{-1} の吸収はブレンステッド酸に結合したピリジンに由来する。この例に見られるように、粉体試料の温度変化や光照射による化学反応の追跡にも利用される。

光音響法は、通常の透過法が適用しにくい形態の試料の吸収スペクトルの測定が可能で、試料の前処理が不要で回収が容易であること、また信号の位相変化、変調周波数依存性を利用した深さ方向の分析が可能であるという特長を持っている。

測定は、密閉容器にマイクロホンを取り付けたセルに試料を入れて行う。FT-IR 法では波数 ν の赤外光は、可動鏡の移動速度を $V[\text{cm/s}]$ とするとき、 $2V\nu$ で変調される。この変調された赤外光が試料に入射し、光吸収により発生した周期的な熱による音波をマイクロホンで検出する。信号に寄与する試料の深さは熱拡散長 μ_s で決定される。 $k[\text{cal/cm s}^\circ\text{C}]$ を熱伝導度、 $\rho[\text{g/cm}^3]$ を密度、 $c[\text{cal/g}^\circ\text{C}]$ を比熱、 $\omega[\text{rad/s}]$ を変調周波数とすると、熱拡散長は次式で与えられる。

図-10 ジアゾ樹脂の励起光照射によるスペクトル変化
左半分：反射吸収法（RAS）
右半分：光音響法（PAS）

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2k}{\omega\rho c}} \quad (5)$$

熱拡散長はATR法の浸入深さに対応するパラメータであり、通常の条件下では高波数側で1～2 μm、低波数側で20～30 μm程度となる。したがって、PASの方がATR法よりは試料層の深い部分の情報を一般に与える。高速走査型FT-IR分光計ではATRと同様、低波数側ほど μ_s は大きくなり、信号強度も大きくなる。一定周波数変調のステップ走査型FT-IR分光計では熱拡散長、したがって信号強度は波数に依存せず、一定した深さのスペクトルが測定できる。また、位相を利用した深さ方向分析も可能である。

測定では、試料のスペクトルと黒体試料のスペクトルとの比をとり装置関係の影響を除く。セルの共鳴効果を見捨てる際には熱的検出器による光源のスペクトルを参照用として用いることもある。セルは試料の上に0.1mm程度の気体層さえあればよく、セル容積の小さな方が感度は高い。一般的には粉体の方が塊状の試料よりも良いSN比で測定が行える。

粗面アルミ板上の感光性樹脂膜への光照射による変化をRAS法とPASで測定した結果を図-10に示す。光照射によりジアゾ基が解離するが、RAS法では粗面であることとアルミナのため高波数側のスペクトル

にそれらの影響が強く現れるが、PASではその影響が小さく、ジアゾ基の累積二重結合による2160 cm⁻¹の吸収の変化が顕著に観察できる。

4.4 顕微測定法

顕微測定法として、元素に関する情報の取得はXPS、EPMA、AES、SIMSなどが利用されており、分子に関する情報の場合には赤外、ラマン、蛍光などの顕微測定が応用されている。

顕微赤外法では、透過法や正反射法により微小物質の赤外スペクトルを測定する。試料中の微小異物の同定、金属板や半導体基板上付着物の同定、積層フィルムの組成分析、繊維状試料や生体組織の特定部位の測定、微小部位の配向測定、干渉を利用したエビ多層膜の膜厚測定などに応用されている。顕微鏡としての空間分解能は光の回折効果により制限を受け赤外光の波長程度（10 μm）が限界となる。最近では顕微測定用のATRやRASのアタッチメントも市販して適用範囲が拡大した。また、コンピュータ制御のステージ利用により官能基の吸収によるマッピングも可能となっている。測定には図-11のマイクロームによる切削やダイヤモンドアンビルセルによる高圧プレスを始め、マイクロサンプリングの技術を併用することが多い。マイクローム法を利用して定量的議論をする場合には切削による縮みの問題や切

削熱による配向性の変化にも注意する必要がある。これらに対する測定結果を表-6と表-7に示す。縮みを抑えるには鋭角のナイフで切削試料を水面上に展開しながら行うのが良く、切削路の熱発生に対しては液体窒素などで冷却することで抑制するとよい。

薄膜試料の透過測定では干渉縞が現れることもある。干渉縞はある決まった間隔で山と谷が現れ、その振幅は低波数側ほど大きくなり、吸収ピークの判定が困難となることがある。しかし、この干渉縞を利用して、薄膜の厚さを求めたり、セルの光路長を求めたりすることもできる。

干渉縞の除去法としては、(a) 試料の表面にグリースを薄く塗る、(b) 表面をザラザラにする、(c) インターフェログラム上にスパイクとして現れる成分を除去する、(d) シミュレーションにより正弦波を作って差し引く、(e) 他の測定法(ATR)の利用などが挙げられる。

顕微測定では開口を絞ると空間分解能は向上するがSN比は低下する。5 μm 角の絞りでも良好なスペクトルが得られ、数十pg程度の分析が可能である。

マイクロームを利用して有機材料を厚さ数 μ 程度にスライスし、その断面を顕微法で走査して測定するとラミ

ネートフィルムの各層の分析や材料の深さ方向の分析も可能となる。

二種の材料間の接着性の研究への応用例として、ポリプロピレン(PP)組成物にウレタン塗料(PU)をスプレーし、塗装界面の断面をマイクロームで切り出して試料とし、これを2 μm 間隔で移動させて顕微赤外の測定を行った結果を図-12に示す。図で手前側の0~30 μm の深さがPP組成物層に相当し、85 μm 以上がPU層に相当する。PUの主な吸収帯は1731 cm^{-1} 付近のカルボニル基の伸縮振動、1524 cm^{-1} 付近のNH変角振動に由来するものが現れている。これらはPPとPUの界面全体にわたって現れておりPPとPUの混合相がかなりの範囲にわたって形成されていることが分かる。

図-13にはPPフィルム中の紫外線吸収剤の分布状況の結果を示す。厚さ250 μm のPPシートの中に紫外線吸収剤UV531の粉末をサンドイッチして60°Cで加熱後急冷する。このシートを表面に平行に25 μm 間隔でマイクロームにより切削してスペクトルを測定したものである。699 cm^{-1} と628 cm^{-1} が特性吸収帯でUV531の拡散の状況が容易に解析できる。

以上、表面分析に関連した事象を主体として記述したが、色材に関連する分析として、FT-IR法を用いて、未知試料の同定、GC、SEC、LC、TLC、DSC、TGAなどの分離分析法や熱分析法との組み合わせによる試料成分の定性や定量、また高分子材料などの結合様式、不

図-11 ミクロトームによる切片の作製

表-7 切削時摩擦熱の2色比への影響(PET)

切削温度	1723 cm^{-1}	1263 cm^{-1}	1101 cm^{-1}	727 cm^{-1}
室温	0.89	1.51	1.42	0.70
液体窒素	0.98	1.30	1.27	0.79

表-6 切削法による切片の縮み

ナイフの種類	刃角	切削方法	切片厚	縮み*
ガラスナイフ	45度	dry	0.5 μm	69%
〃	〃	〃	1.0	56
サファイアナイフ	45度	wet	0.5 μm	29%
〃	〃	〃	1.0	21
〃	30度	〃	0.5	27
〃	〃	〃	1.0	10

*) 得られた切片の長さ/切削した試料の長さ

図-12 ポリプロピレンとポリウレタンの接着層の深さ方向の顕微赤外スペクトル
〔西岡利勝, 寺前紀夫, 分析化学, 40, 723 (1991)〕

規則結合, 分岐, 不飽和結合といった部分構造の解析, 共重合体の組成比や連鎖長分布などの解析, 結晶変態, 結晶化度, 配向性などの状態解析やストレス解析, さらに光や熱による経時変動測定することによる反応解析など多くの問題解決に適用されている。

図-13 ポリプロピレン中の紫外線吸収剤 (Cya-sorb UV531) の分布

参 考 文 献

- 1) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: 「高分子分析ハンドブック」(朝倉書店) 1995.
- 2) 田中誠之, 寺前紀夫: 「赤外分光法」(共立出版) 1993.
- 3) 錦田晃一, 岩本令吉: 「赤外法による材料分析」(講談社) 1986.
- 4) 田隅三生: 「FT-IR の基礎と実際 (第二版)」(東京化学同人) 1994.
- 5) R. G. Messerschmidt, M. A. Harthcock ed.: "Infrared Microspectroscopy" (Marcel Dekker, Inc.) 1988.