

# 顕微赤外分光法の活用

名古屋研究機構 分析研究室 服部 寛

## 1 緒 言

赤外分光分析法は、1940年代に発明されて以来分子構造を知ることのできる方法として広く活用されてきた。測定方法も試料を透過させた赤外光を利用する透過法の他に、赤外顕微鏡や全反射プリズムを試料に密着させるATR法(全反射吸収分光法: Attenuated Total Reflectance)など様々な方法が考案されたが、回折格子を用いた当時の分散型赤外分光計は光学系が暗いためこのような複雑な光路に対しては問題を持っていた。

これに対し1960年代以降主にコンピューター等ハードウェアの進歩によりFT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)法が実用的となった。これは回折格子ではなく可動干渉計を用いた干渉スペクトル(インターフェログラム)を高速フーリエ変換するもので光学系が明るいことや積算回数を増やすことによりS/N比を上げられるといった利点から分散型に比べ感度の向上が図られ現在の赤外分光吸収法の主流となっている。また、これにより複雑な光路を持つ各種測定方法が実用的になり赤外顕微鏡とATRを組み合わせた顕微ATR法も微小領域の分析法の標準となりつつある。ここではわれわれが今回導入した顕微ATR可能なFT-IR装置についてその原理とともにいくつかの測定結果について述べる。

## 2 顕微赤外分光法(顕微IR法)

### 2.1 ATR法<sup>1)</sup>

ATR法は赤外光を透過させなおかつ高屈折率の材質からなるATRクリスタルとそこに密着させた試料との界面で全反射させたときの反射スペクトルを測定するものである。ここで得られる反射スペクトルは透過法により得られるスペクトルと類似であり吸収スペクトルとして扱われることが多い。試料の表面数 $\mu\text{m}$ 厚レベルの表面分析ができる上、試料の濃度調整をしなくても1回で良好なスペクトルを得やすいという特長がある。最近では数 $100\mu\text{m}$ から $\text{mm}$ 領域の目視できる微小部の分析が可能なアクセサリ市販されている<sup>2)</sup>。また、従来透過や反射法を用いるのが主流だった顕微IRにおいても先の尖ったATRクリスタルを用いることにより数 $10\mu\text{m}$ の微小領域を直接分析が可能な顕微IR-ATR法が実用化されている。

ATRスペクトルは厳密には透過法による吸収スペクトルとは異なり、全反射時に界面において試料側に浸透する減衰波(エバネッセント波)と、密着させた試料の赤外光吸収との相互作用により反射光が減衰し吸収スペクトルに類似した反射スペクトルとして得られるものである。したがって透過法により測定したスペクトルとの差を用いるクリスタルの特性、クリスタルと試料との密着性によりスペ

クトルが異なることがあるので注意が必要である。

表1に各ATRクリスタルにおける屈折率( $n$ )、臨界角( $\theta_c$ )、侵入深さ( $d_p$ )を示す。

表1 各クリスタルの特性

	n	透過下限 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\theta_c$ (deg.) <sup>*1</sup>	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ ) <sup>*2</sup>		物理特性
				$3000\text{cm}^{-1}$	$1000\text{cm}^{-1}$	
ZnSe	2.40	~450	38.7	0.67	2.0	衝撃に弱い
Diamond	2.38	~20	39.1	0.69	2.1	圧力に強く、硬い
Si	3.40	~660	26.2	0.28	0.85	熱や衝撃に弱い
Ge	4.00	~600	22.0	0.22	0.66	硬いがもろい

\*1) 試料の屈折率を1.5として計算  
\*2) 光の入射角 $45^\circ$ で計算

光の入射角( $\theta$ )の全反射臨界角( $\theta_c$ )、エバネッセント波の試料への侵入深さ(エバネッセント波の振幅が $1/e$ になる深さ) $d_p$ はそれぞれ次のように表される。

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$$

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

ここで、 $n_1$ はATRクリスタルの屈折率、 $n_2$ は試料の屈折率、 $\lambda$ はATRクリスタル中の光の波長(真空中の光の波長を $\lambda_0$ とすると $\lambda = \lambda_0/n_1$ )、 $n_2/n_1$ は $n_2/n_1$ である。つまり入射角、波長により分析深さが異なることがわかる。

低波数側の方が侵入深さが深く、高屈折率クリスタルの方が臨界角が小さく侵入深さが浅いことがわかる。

これらのようにATRクリスタルの特性を考慮した上で使用目的により選択する必要がある。われわれが通常のATR測定に使用しているSensIR Technologies社製DuraScopeではダイヤモンドを使用している(図1)。ダイヤモンドは衝撃に強く化学的に安定であることや可視光の透過性が良く測定部位が観察できるという特徴を持つが、 $2000\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収を持つためこの領域でのS/N比がやや悪くなるという欠点がある。

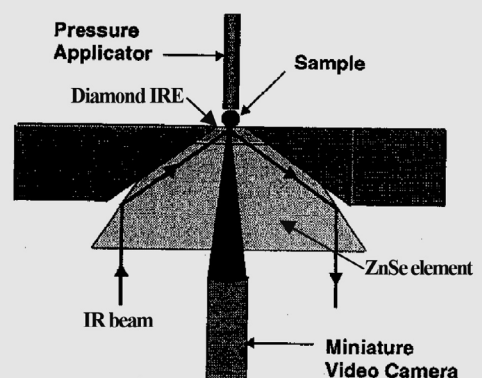
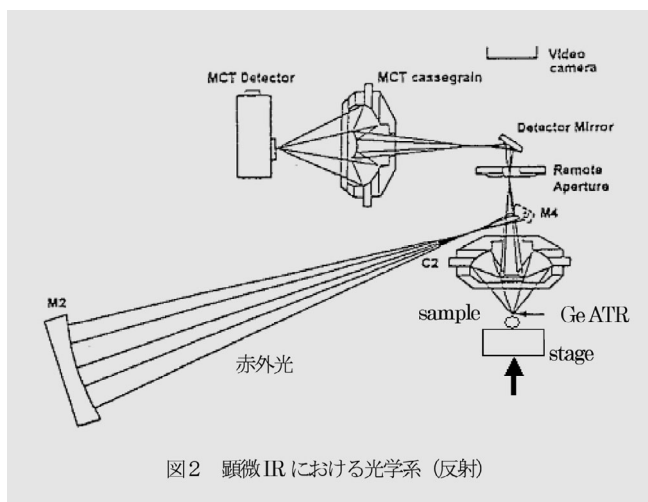


図1 DuraScopeにおける1回反射ATR

一方、今回に導入した顕微IR (Perkin-Elmer社製Spotlight200)用のATRではGe結晶を用いている。Geはもろいため試料との接触には注意が必要であるが、屈折率が高いため異常分散の影響によるバンドの歪が少なく、エバネッセント波の侵入深さも小さいためシャープなスペクトルが得られるという特徴がある。

## 2.2 顕微IR<sup>3)</sup>

図2にSpotlight200の反射法の顕微IRの光学系を示す。赤外光導入のためのアパーチャ、カセグレンと呼ばれる反射対物鏡、検出器が主な構成要素である。アパーチャの位置、枚数については各社装置により異なっている。



顕微ATR法の場合、赤外光はミラーM2、M4を通り、カセグレンC2、Ge ATR結晶を経由しサンプルに導入される。サンプルはステージ上にセットされ、ステージを上下させることでATR結晶と接触させる。サンプルからの反射光は再びカセグレンC2を通りアパーチャで測定領域を設定された後、MCT検出器に入る。

ATR結晶にはスライドオン型、対物レンズ一体型等があるがSpotlight200では図3のように、通常はカセグレンの内部に配置され測定時に光軸上に移動させるようなレイアウトとなっている。結晶の形状は直径100 $\mu\text{m}$ 程度の円錐であるため微小な異物や凹凸のある場所に対しても良好な接触を示す。



図3 Spotlight200におけるATR結晶の配置

## 2.3 イメージング解析

Spotlight200では自動試料ステージを備えており、マッピング法によるイメージング解析が可能である。これにより試料の表面上の物質や官能基の分布を二次元で表現することができる。

## 2.4 測定例

### 2.4.1 樹脂中の異物

樹脂中の異物の顕微ATR測定結果を図4に示す。異物は約200 $\mu\text{m}$ ×200 $\mu\text{m}$ の黒色を示し表面に露出している。測定はパーキンエルマー社製Spotlight200、Ge ATR結晶を用い、測定範囲4000~650 $\text{cm}^{-1}$ 、分解能8 $\text{cm}^{-1}$ 、32回積算、アパーチャ100 $\mu\text{m}$ ×100 $\mu\text{m}$ とした。異物部においても良好なスペクトルが得られておりATR結晶と試料の接触は良好である。ここでは異物部と正常部でスペクトルに違いは見られないことから不純物ではなく過熱による変色であると考えられた。また、異物部では3400 $\text{cm}^{-1}$ 付近の水分がやや多いことがわかった。

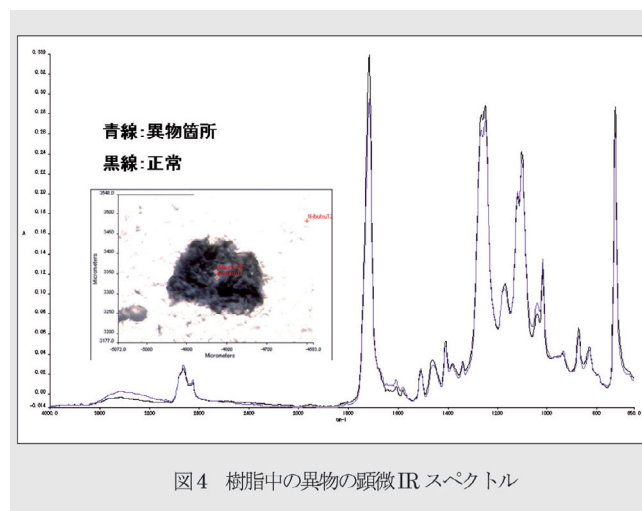
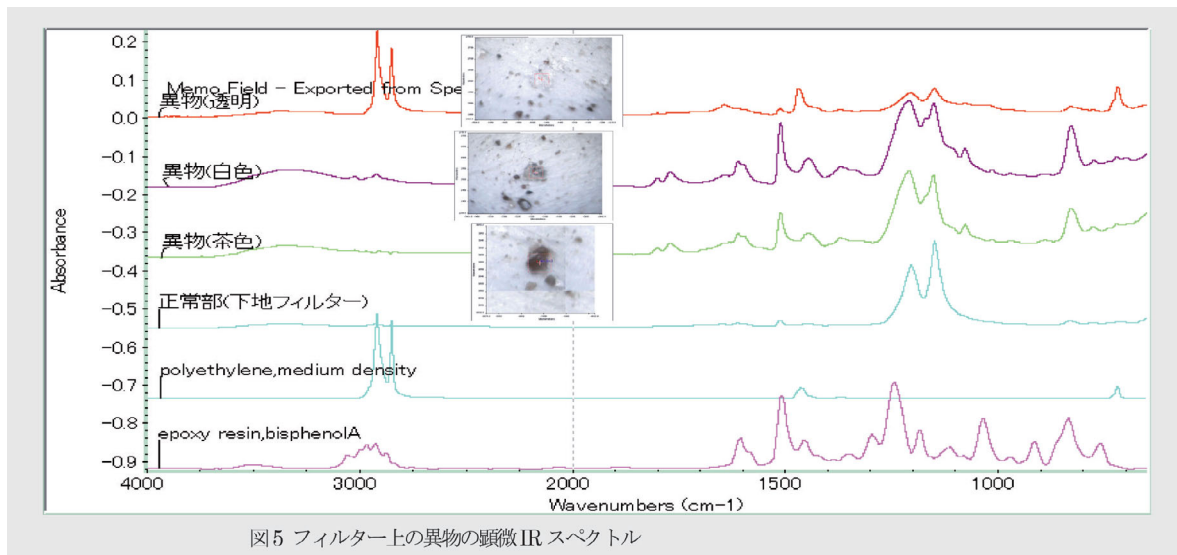


図4 樹脂中の異物の顕微IRスペクトル

### 2.4.2 フィルター上の異物

ある中間原料からテフロンフィルター上に捕集した異物の顕微ATR測定結果を図5に示す。異物は色、形状の異なるものを測定した。それぞれの大きさは、透明異物約70 $\mu\text{m}$ ×70 $\mu\text{m}$ 、白色異物約60 $\mu\text{m}$ ×60 $\mu\text{m}$ 、茶色異物約60 $\mu\text{m}$ ×40 $\mu\text{m}$ である。測定条件は上記と同じであるがアパーチャのみ50 $\mu\text{m}$ ×50 $\mu\text{m}$ とした。いずれの異物に対しても図5内に写真で示した顕微鏡視野で異物の位置を設定しATR結晶を接触させた。

得られたスペクトルに対してはライブラリサーチで物質の同定ができる。まず、透明異物は下地フィルター由来の吸収を除くとpolyethyleneの標準スペクトルと良く一致した。ここでは原料に含まれないものであり、コンタミであると思われた。また、白色異物と茶色異物はepoxy resinの標準スペクトルと良く一致することから、原料エポキシ中のゲル分などがフィルターにかかったものであると推測された。



## 2.5 まとめ

顕微IR分析法について原理、測定例を交えて紹介した。最近増加している微細な異物や微小領域の構造解析に対して、今回紹介したGeクリスタルを用いた顕微IR-ATR法は有効であると考えられる。

## 引用文献

- 1) 西岡利勝, 寺前紀夫編, “ 顕微赤外分光法 ”, アイピーシー (2003)
- 2) Durascope ATR video microanalysis system, SensIR, (2000)
- 3) パーキンエルマー社カタログ