

解説

赤外域における分光計測

小 川 力

筑波大学物理工学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台

(1985年8月23日受理)

Spectroscopic Measurements in the Infrared Region

Tsutomu OGAWA

Institute of Applied Physics, Tsukuba University,
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

1. はじめに

赤外光を用いた測定法や計測装置のなかで、最も汎用性と実用性の高いのは赤外分光器¹⁾とサーモグラフ²⁾ではないかと思う。とくに、赤外分光器は、ここ数年の間でフーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光器が目覚ましい発展・普及を見せ、一方、分散型の分光器にもデータ処理装置やレシオ測光方式が導入されるなどして、赤外スペクトル法による光計測の範囲や信頼性を飛躍的に向上させた。そのため、微小試料の測定・微量物質の検出や定量・局在物質の解析・粉末や粗面の測定・表面や界面の解析などの要求に対して、しかも、その場観測・非破壊・非接触という要求に対して、大幅な対応が得られるようになり、広い分野で新たな関心が寄せられている。

ここでは、赤外分光器の性能向上によって、そうした要求が実現されたいくつかの計測事例を紹介しながら、赤外スペクトル測定に関する最近の動向と話題を提供させていただくことにする。

2. スペクトル取得法とその特徴³⁾

赤外光の範囲は、波長にして $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ 、エネルギーにしておよそ $0.5\sim 0.05\ \text{eV}$ にわたる。ほとんどすべての物質はこの領域の光と相互作用し、分子・原子・イオン・電子などに関する情報をわれわれに与える。赤外分光法では、基本的にはそれらの情報を光の吸収スペクトルから得る。

2.1 光学的零位法方式

この方式の原理を図1に示す。試料側 (S) と参照側

(R)を通る光を、チョッパC(図1a)で交互に検出器に導くと検出器上に当る光信号は図1bのようになる。

このSとRの信号の大きさを比較して、その大きさを等しくするように参照側の櫛を出し入れする。そのときの櫛の平衡位置が試料の光透過率を示し、それを各波長で求めてスペクトルを得る。この方式の特徴は、ペンの指示が光源の強度に依存しないことで、大気吸収の多い赤外域ではとくに有効な方式である。しかし、櫛の直線性と回折の影響が透過率の精度に直接関係するという問題が残って、現在、分散型分光器はしだいにレシオ測光方式に変えられつつある。

2.2 レシオ測光方式

この方式は、試料側と参照側の光信号を電気信号上で直接比較するもので、櫛は必要ない。その代りSとRを分離する手続きが必要で、そのために周波数弁別法・位相弁別法・電気的直接比法などが考案されている。図2に最後の方法の原理を示す。試料側(S)と参照側(R)を通る光をチョッパC(図2a)で交互に検出器に導くと、検出器上の光信号は図2bのようになる。この複合信号をフーリエ解析して、チョッパの回転周期とその2倍の信号に分離し、試料の光透過率を得る。レシオ測光方式では、電気回路の直線性と迷光が透過率の直線性を左右し、吸光度で2くらいまでが直線性ある測定範囲になる。上記の2方式は、いわゆる複光束型の測定方式である。

2.3 FT方式⁴⁾

この方式の概念図を図3bに示す。分散型分光法では分散体とスリットで順次波長の異なる光を取り出してS

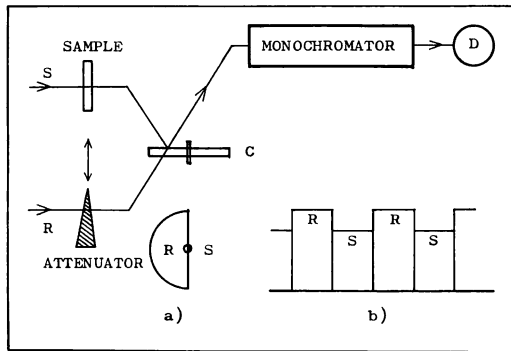


図 1 光学的零位法の信号

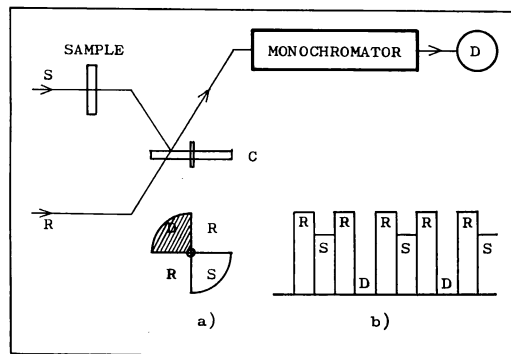


図 2 レシオ方式の信号

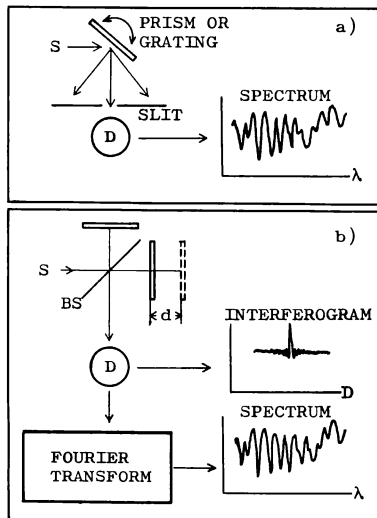


図 3 分散型分光法とフーリエ変換型分光法

ベクトルを得る (図 3 a) のに対し、この方式では、干渉計の可動鏡を走査して 2 光束間の光路差を順次変え、得られた干渉図形をフーリエ変換してスペクトルを得る。この方式による分光器では、ブランク測定と試料測

定を別々に行ない、その比をとって透過率を求めるいわゆる単光束型の測定方式をとるものが多い。

この FT 方式の特徴として、光の利用効率がよく明るい・どの波長の光も同時に検出され感度に優れる・非変調成分となる迷光を除去できる・波数精度がよい、などがあげられる。また、MCT などの高感度検出器が用意されているなどで、吸光度が 4 くらいまでが可能となり、微小・微量・高吸収試料の測定がしやすくなった。FT-IR が注目されるゆえんである。

2.4 データ処理装置

FT-IR 分光器では、コンピュータ搭載によってデータ処理機能も備えられている。この機能はスペクトル取得や解析に多大の利点をもたらしている⁵⁾もので、分散型分光器にもつけられるようになってきている。おもな機能に、積算処理・平滑処理・四則演算・差スペクトル・透過率と吸光度の相互変換・微分処理・定量処理などがあり、さらに、スペクトルライブラリ作成やデータ検索が可能なものが登場した。

3. 顕微測定

どの領域の計測にも近年マイクロ化の要求が強くなっている。実は、赤外分光器用の顕微装置は早くから存在していたが、いろいろな理由でそれ程の普及をみぬま現在に至った。ところが、FT-IR 分光器の登場により、微弱光の測定が可能になった上に、顕微鏡設計上の制約がゆるくなり、非球面鏡を使用した収差のきわめて小さな高倍率顕微鏡が開発され、高度の顕微分光測定ができるようになって、近頃、赤外分光でも顕微測定が活発化の様相を呈してきた。顕微鏡の一例を図 4 に示す。この顕微鏡では、試料面での光束径は約 0.5 mm で、対物鏡の焦点面に入れた絞りの選択によって、さらに試料面のアパーチャを実質 0.5 mm~10 μmφ 程度に視野制限できるようになっている。観察場所は、低倍率の顕微鏡またはビデオカメラによって探す。ポリスチレン膜のスペクトルをとってみると、30 μmφ くらいまでは広い開口測定のものに比べて遜色のないスペクトルが得られ、10 μmφ でも短波長側で膜内反射による干渉と雑音が目につく他は、どの吸収帯もかなり忠実に画かれ (図 5)、10 μmφ 程度までの微小部分の分光測定の可能性を示している。回折効果による光量の減少は、アパーチャが 50 μmφ 程度から現われだし、10 μmφ では面積比のさらに数分の 1 になる。このあたりが実用上の限界になるう。

さて、このような微小部分の測定が可能になると、い

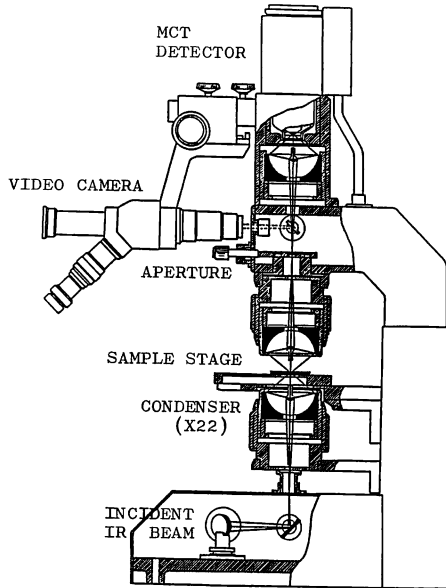


図4 赤外顕微鏡

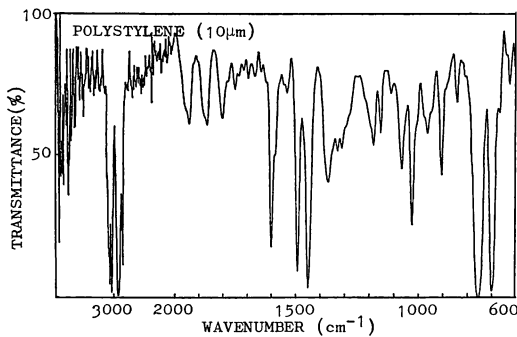


図5 ポリステレン膜の赤外顕微スペクトル

いろいろな応用が考えられる。図6は、高分子膜の重合不完全部分(フィッシュアイ)を正常部分と比較した例である。アパーチャは30 μm のものを用いている。フィッシュアイの大きさは数百ミクロンから数ミクロンの間に分布するそうであるが、これで生成原因の追究や工程管理が可能になると思われる。Siウェーハ中の不純物の存在も、LSIなどの素子製作ならびに機能に影響をおよぼすため、その検量には大きな関心が寄せられている。一般に濃度測定は大きな面積で行なわれているが、顕微鏡で測定してみると場所により濃度が異なる様子が確かめられる。CとOについての計測例⁶⁾を表1に示す。長さ10mmほどの1次元測定ではあるが、結晶育成に役立つ情報が得られるだろう。もう一つの応用例として、食品包装用多層フィルムの断面測定⁷⁾を図7に示す。それぞれ10 μm オーダーの厚さであるが、各膜の

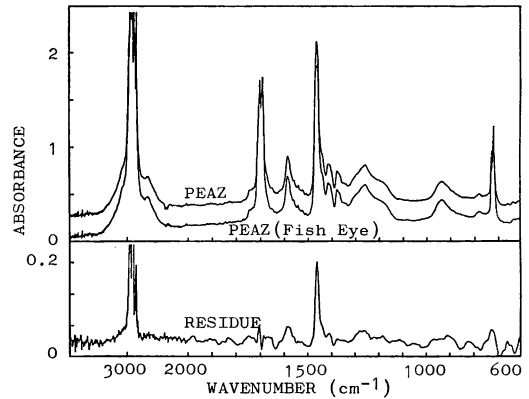


図6 共重合体薄膜のフィッシュアイスペクトル

表1 Siウェーハの不純物濃度分布

Position	Thickness (mm)	Oxygen (ppma)	Carbon (ppma)
1	0.48	1.73	9.25
2	0.46	0.76	9.19
3	0.56	0.53	7.53
4	0.54	1.41	10.25
5	0.47	0.50	10.22
6	0.48	1.19	10.64
7	0.48	1.29	8.82
8	0.55	0.98	7.67
9	0.49	0.87	8.87

スペクトルが観察可能になっている。また、単繊維のスペクトルも簡単に得られる。

これら顕微測定は反射測定についても可能であり、顕微測定の実用範囲をさらに広いものとしている。リレー接点の付着異物の測定例⁷⁾を図8に示す。試料サイズは約150 μm 角であり、接触不良の原因の追究ができればよい。

微小試料の測定では、ビームコンデンサ⁸⁾を用いるのも簡便でよい。いろいろな型のものが考えられている(図9)が、倍率はどれも5倍程度である。

4. 微量測定

微量測定では、試料の量がきわめて少ない場合と、濃度がきわめて薄い場合とがある。一般に、光透過測定では、吸光係数が a 、濃度が c の物質内を光が b だけ進んだ後の光強度 I は、Lambert-Beerの法則によって、

$$\ln(I_0/I) = abc \quad (1)$$

で表わされる。ただし I_0 は試料に入る光の強度である。したがって、試料の量がきわめて少ない場合は、試料作

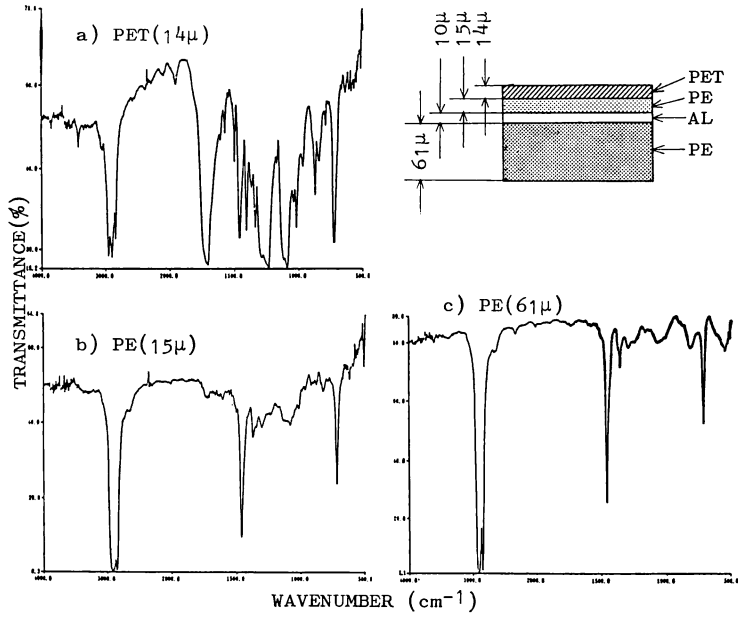


図 7 食品包装用多層フィルムの断面スペクトル

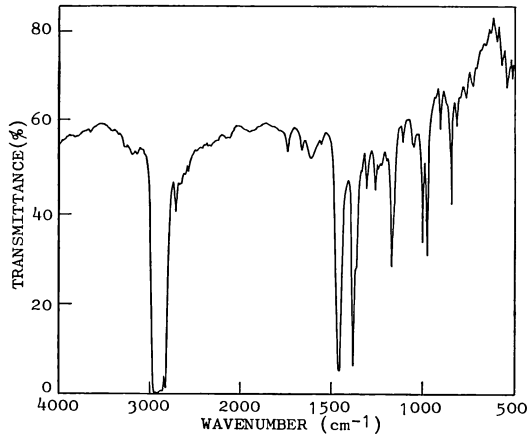


図 8 リレー接点の付着異物の顕微反射スペクトル

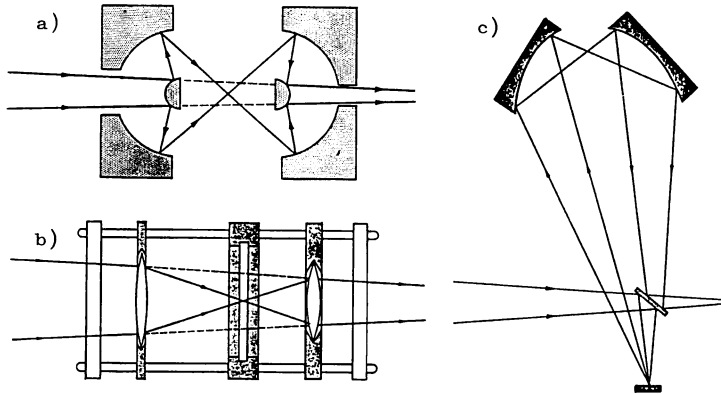


図 9 ビームコンデンサ

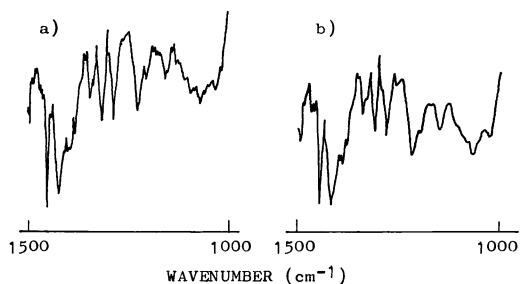


図 10 微小錠剤法によるケイ皮酸の透過スペクトル

りの段階で濃度 c を大きくするのが得策である。たとえば、錠剤法では錠剤の径をできるだけ小さくする。現在、微小錠剤成型器の径は $2\text{ mm}\phi$ が最も小さい。普通の分光器の試料位置での光束の大きさは、分散型で $12 \times 5\text{ mm}^2$ 干渉型で $10\text{ mm}\phi$ 程度となっており、これでは $2\text{ mm}\phi$ の試料を通る光量は数十分の1になってしまう。ビームコンデンサを用いて集束してやると、ほぼ光量の全量が試料を通過するようになり SN 比の低下が抑えられる。図 10 は、 $2\text{ }\mu\text{g}$ のケイ皮酸を $2\text{ mm}\phi$ の KBr 錠剤にし、ビームコンデンサと積算測定を併用してスペクトルを得た例⁵⁾である。このほか、重油などの液体試料もサンプリングの工夫により微小 KBr 錠剤法で微量測定が可能である。

濃度がきわめて薄い場合は、固体中のトレース物質がこれに当たり、 I を顕著にするためには b で稼ぐより方法がない。しかし、それができないときは、差スペクトル法が使われる。差スペクトル法は、被検試料スペクトルから標準試料スペクトルを差し引くもので、 $1000:1$ くらいまでの両者間の差異をみつけることができる。これによって、混入不純物や未反応物などのきわめて微量物の検出・定量に役立つ。ただし、信頼できる差スペクトルを得るためには、両者のスペクトルの質がよいことを条件とする。図 11 a) は、Si ウェーハ試料と標準試料との差スペクトルで、いくつかの吸収帯と試料内反射による干渉縞が観測されている。平滑処理 (図 11 b) し、スケール拡大 (図 11 c) すると試料スペクトルが明瞭になり、Si-O (1105 cm^{-1}) と Si-C (607 cm^{-1}) の振動吸収が確認される。LSI 基板用 Si ウェーハでは、この他に窒素やリンにも興味を持たれているが、その量はすでに分光学的分析法の検出限界に近く、検量線の作成などはこれからの課題となろう。

5. 拡散反射 (DR) 測定

試料が粉末であったり、粗面であったりする場合に

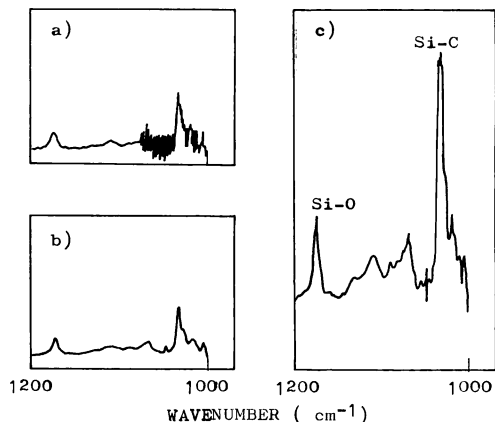


図 11 Si ウェーハの差スペクトル

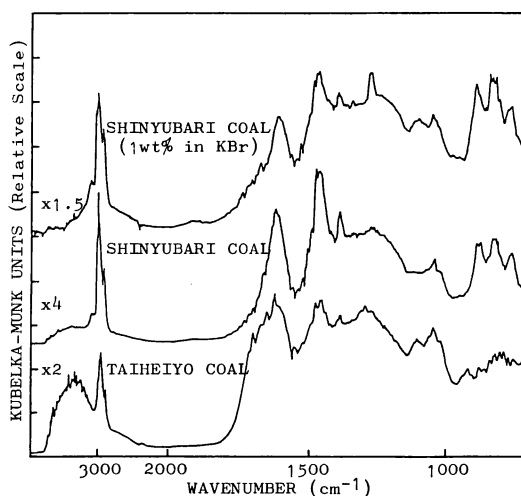


図 12 石炭の拡散反射スペクトル

は、透過測定で吸収スペクトルを得るのはむずかしい。表面に入射した光は、反射・屈折・散乱を繰り返して、四方に拡散してしまうからである。しかし、この拡散光には、試料を透過した光が含まれるので、もし、その光を集めて分光測定できれば、吸収スペクトルが得られることになる。これを拡散反射測定⁹⁾と呼ぶ。この微弱な拡散光を測るのは容易でないが、明るい光学系を使ってできるだけ広い範囲の拡散光を集め FT-IR 分光器で計測すると、分散型分光器のものに比べてはるかに SN 比のよいスペクトルが得られる。試料は粉末にし試料皿の上のせるだけでよく、透過測定が不可能な強い着色試料でも構わない。石炭の例¹⁰⁾を図 12 に示す。産地による炭化状態の違いが明確にわかる。

この拡散反射測定の定量的表現については、Kubelka-Munk の式⁹⁾が一般に用いられており、無限の厚さの粉

末試料からの拡散反射率 R_{∞} を、粉体層の吸収係数 k と散乱係数 s を使って、

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = f(R_{\infty}) \quad (2)$$

のように関係づけている。 k は試料の吸光係数と濃度の積、 s は粉末の粒度と屈折率に関係する量で粉体層への光のしみ込みの深さの目安を与える。試料粒度は測定波長と同程度がよい。 R_{∞} は、試料の拡散反射強度/入射光強度であるが、実際の測定では希釈に用いられる KBr や Si からの拡散反射強度を入射光強度として用いる。

Kubelka-Munk の式は、透過測定における Lambert-Beer の式に相当するが、両者の相違を試料濃度について比較してみると、図 13 のように拡散反射法のほうが透過法より、低濃度域で感度がよく高濃度域で飽和に強いことがわかる。これから、拡散反射測定は微量測定に適しているといえる。一方、吸収の強い物質では信号が

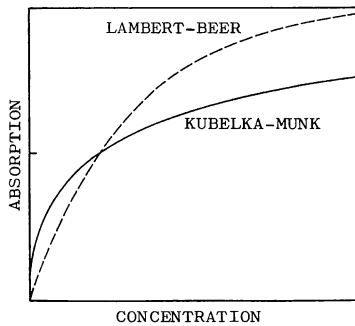


図 13 Kubelka-Munk の式と Lambert-Beer の式の比較

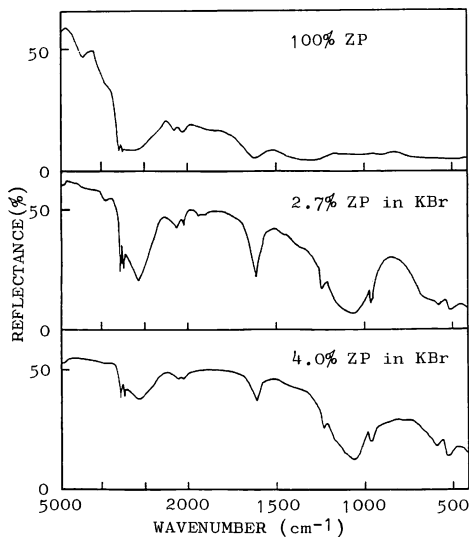


図 14 拡散反射スペクトルにおける希釈効果

弱く測りにくいので、KBr や KCl または Si など赤外域で吸収を示さない物質で希釈して測定する。希釈効果¹⁰⁾を図 14 に示す。これは、結晶性リン酸ジルコニウムの例で数十倍の希釈で良好なスペクトルが得られている。希釈剤は試料と反応しないしは試料の性質に変化(たとえば触媒作用に対する抑制効果など)を与える場合があり、昇温測定ではとくに注意が必要とされる。

測定系には多彩な考案⁹⁾があるが、FT-IR 用装置は極めてシンプルである。図 15 に非球面鏡による測定光学系と、図 16 に昇温可能で排気・ガスフロー・試料回転などの機能を持つセルを示す。これは触媒研究のためにとくに設計されたもので、服部ら¹⁰⁾は、このセルを触媒表面での反応過程の研究に応用し、超低担持率(数十 ppm) 触媒ならびに高担持率(数%) 触媒における吸着 CO のスペクトルの測定によって、従来確認のむずかかった吸着種の存在を確かめた。超低担持率触媒(白金)上の吸着 CO の測定結果を図 17 に示す。きわめて微量の吸着種の測定が実現した例である。このように、拡散

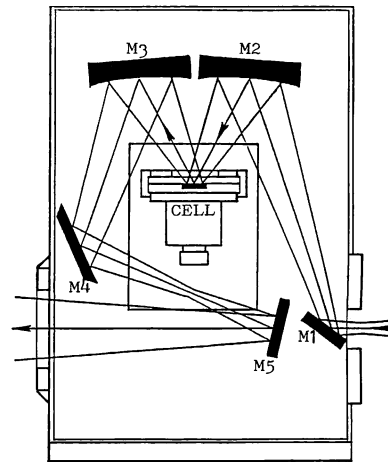


図 15 拡散反射測定光学系

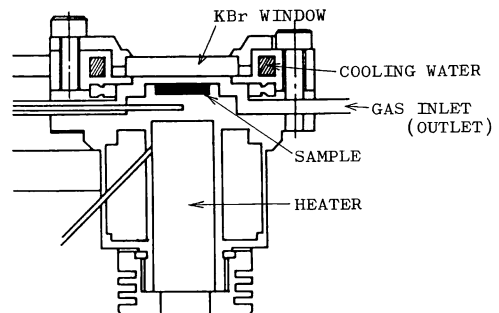


図 16 拡散反射測定用触媒セル

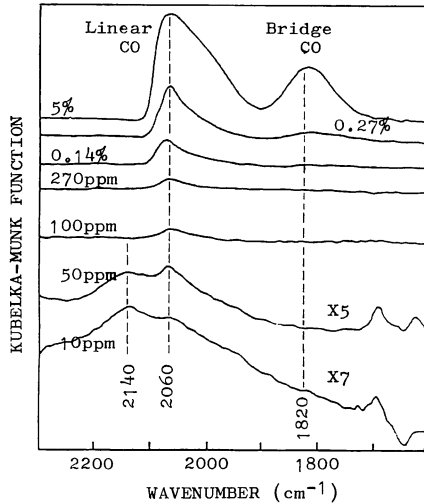


図 17 超低担持率触媒上の吸着 CO の拡散反射スペクトル

スペクトルにはバルク情報だけでなく、表面情報が含まれることも特徴とされる。

6. 発光分光 (EMS) 測定

熱せられた試料からの発光スペクトルを観測すると、同温度の黒体スペクトルとの比から試料の輻射能 ϵ を求めることができ、そこからその物質の光学的性質を知ることができる¹¹⁾。また、よく磨いたアルミニウムや金などの金属基板の上に薄層を形成して加熱し、発光スペクトルを観測すると、薄層の光吸収スペクトルに相当するスペクトルが得られる。これを発光スペクトル法¹²⁾といって、とくに高温での金属表面薄層の研究¹³⁾などのための有力な手法になっている。

Greenler は発光の強度を、直接薄層からくるものと金属表面で反射してくるものと和で与え両光束間の干渉を考えた理論を与えた¹⁴⁾。そして、金属表面に垂直に振動する双極子からの光は測定角が $70^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で強度最大になり、他方、金属表面に平行に振動する双極子からの光の強度は測定角に依存しないと結論した。したがって、発光測定では高感度に測定するための条件として、比較的高い温度で測定すること・測定角を選ぶこと・偏光を用いることなどを考慮しておかなければならない。図 18 は、牧野内ら¹⁵⁾による軟鋼表面のグリプタール薄膜の測定例である。測定角と偏光に対する発光強度の関係がよく示されている。牧野内らは、分散型の分光器を用いているが、条件を選ぶことによって 100 \AA 程度の厚さのものでも十分測りうることを Au 上のポリビニルアセテート膜を例に示した。FT-IR 分光器を用い

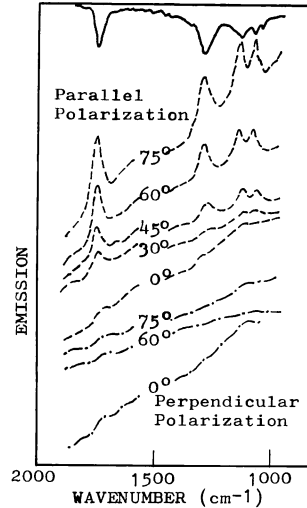


図 18 金属表面薄膜の赤外発光スペクトル

たものでは、Nagasawa ら¹⁶⁾が発光スペクトルで検出される金属板上の高分子膜の厚さは 100 \AA くらいであること・試料表面が平面でなくても測りうること・厚さと発光スペクトル強度が比例関係にありこの測定法による定量分析が可能であることなどを示した。定量分析の可能性については、松井ら¹⁷⁾も、アルミニウム基板上の有機膜を例に考察した。今後、FT-IR 分光器の利用により、室温近い試料や粉体への応用も可能になると思われる。

7. 光音響分光 (PAS) 測定¹⁸⁾

物質に光を照射したとき、もし光の吸収が起こって熱エネルギーに変換されたとすると、試料温度が上昇し、それは周囲気体にも及ぶ。いま、照射する光をある周期で断続すると熱変化も周期的になり、周囲気体に疎密波を生じる。これは音響波でありマイクロホンで検出できる。これが PAS 信号で、照射光の波長を走査すれば、光の吸収スペクトルに対応したスペクトルが得られる。一般に、PAS スペクトルを得るためには強い照射光が必要であるが、赤外域では可視・近赤外域のように強い連続光源がなく、分散型分光器による PAS 測定¹⁹⁾は非常に苦しかった。ところが、FT-IR 分光器との組合せが赤外域での計測を容易にし^{20,21)}、試料は粉末でよい・微量微小でも測定できる・試料作りに特別なテクニックを必要としない・試料の回収ができるなど、今日的要求に合った特徴によって、赤外域でも PAS 測定が注目された。図 19 に PAS 測定光学系を、図 20 に PAS セルの一例を示す。試料室は容積 1 cc くらいで、窓で

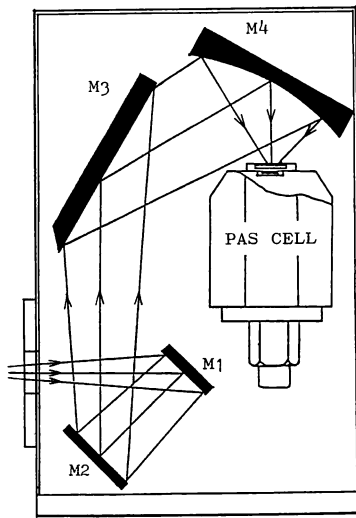


図 19 PAS 測定光学系

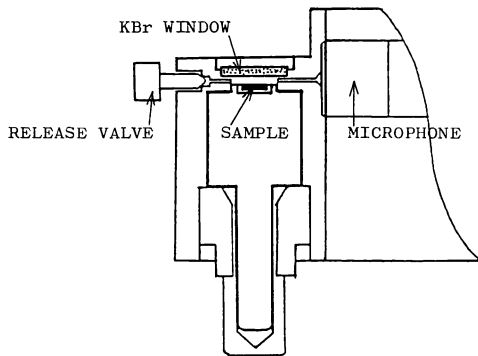


図 20 PAS セル

外界と音響的に遮断されている。PAS 信号は、試料信号/入射光強度であるが、実際の測定ではカーボンブラックからの PAS 信号を入射光強度として用いる。

PAS 信号は光→熱→音過程を含むため、信号の大きさはたんに光吸収の大きさだけでなく試料の熱的性質にもよる。Rosencwaig は光吸収係数 (β) と熱拡散長 (μ) の大きさに条件を与えて、六つの特別なケースについて PAS 信号の性格を示した。それによると、光学的に薄く (透明) 熱的に薄い試料の PAS 信号は β と試料の厚さ l の積に比例し、照射光の変調周波数 ω に反比例する、また、光学的に薄く熱的に厚い試料では PAS 信号は β と μ の積に比例し ω 依存性は $-3/2$ 乗となる。一方、光学的に厚く (不透明) 熱的に薄い試料の PAS 信号は β に関係しないつまり黒体のような飽和の状態にあり、 ω 依存性は反比例関係にある、また、光学的に厚く熱的に厚い試料では PAS 信号は β と μ の積に比例つまり光

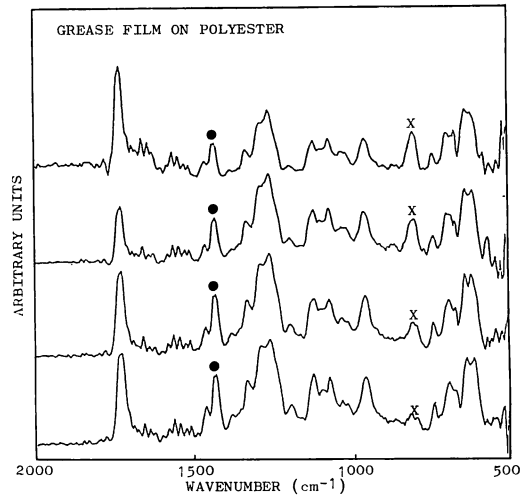


図 21 PAS スペクトルの変調周波数依存性

学的に不透明でも必ずしも光音響的に不透明でなく ω 依存性は $-3/2$ 乗となる。したがって、PAS 測定で興味のあるのは熱的に厚い場合であり、とくに、光学的に薄く熱的に厚い場合は μ は ω の平方根に反比例し、したがって、 ω を変えると深さ方向の情報が得られることがわかる。よって、PAS 測定もバルクだけでなく表面の解析にも有効な測定法といえる。変調周波数は数 Hz から数千 Hz で行なわれる。高速走査方式の干渉分光器では、この変調周波数 ω を変えるのは可動鏡の走査速度を変えることで簡単に実現できるので、FT-IR 分光器を使った PAS 測定では、測定する深さ位置を容易に制御できる特徴をもつことになる。図 21 は、可動鏡の速度を変えて深さ方向の様子を PAS スペクトルを用いて調べた例²²⁾である。下から順に、走査速度を 2 倍ずつ速くしたときのスペクトルである。いちばん下は 0.08 cm/s の場合であり波長 2.5~25 μm の光が 650~65 Hz で変調されていることになる。試料は、ポリエステルシート上にシリコングリースが薄くコートされた 2 層系のもので、ポリエステルシート (●印) とシリコングリース膜 (×印) の吸収が消長する様子が読みとれ、多層膜の成分解析への可能性を示している。村石²³⁾も 2 層構造の試料を使って同様な実験を行ない、10 μm 程度の depth profile の研究が可能であることを示した。これらから、薄膜の厚さの測定にも PAS の利用が期待できることもわかる。さらに、熱拡散長の他に、比熱・熱伝導度などの熱的性質も知ることができる。

応用では、薬の糖衣錠の劣化の研究や工程管理に使われているそうであるが、赤外 PAS はまだ始まったばかり

りで多くのデータや応用をみかけない。しかし、測定上の長所も多く、前述の深さ方向の計測研究や、顕微鏡と組み合わせて、さらに微量・微小試料への対応などが考えられていくものと思われる。

8. 全反射(ATR)測定²⁴⁾

屈折率が比較的高く赤外域で透明な物質で、図22のような半円筒形または三角形プリズムを作り、底面に試料を接触させ、全反射が起こる条件に入射角 θ を選んで赤外光を入射させると、試料に吸収がなければ光はそのままの強度で出ていくが、もし吸収があると光の強度は減少する。これは、光が境界面で全反射するときある深さまで相手媒質中にしみ込むために起こるもので、これを利用した吸収スペクトル測定法をATR法と呼んでいる。光のしみ込みの深さは、境界面での強度の $1/e$ になったときの深さ d_p で定義し、

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2)^{1/2}n_1} \quad (3)$$

で与える²⁴⁾。ここに、 λ は光の波長、 θ は入射角、 n_1 はATRプリズムの屈折率、 n_2 は試料の屈折率である。このしみ込みの深さが大きいほどATR信号は大きくなる。したがって、吸収の強さは波長でも異なり、入射角やATRプリズムを変えても変化する。また、試料に強い吸収があるところでは、 n_2 が n_1 の値を超える場合が起こる。このような理由で、ATRスペクトルではピーク波長がずれたり吸収帯の形が歪んだりして、必ずしも透過測定で得られるような吸収スペクトルにはならない。しかし、試料の形状・プリズム材料の選択・入射角・接触性などを適切にすれば、透過測定に類似のスペクトルが得られるので、比較的多くの人がこの測定法を利用している。

(3)式から、 d_p は1波長程度と求まるから、ATR測定では表面分析や強い吸収を示す物質の分析も可能である。たとえば、赤外域では測定のみずかしかった水溶液中の溶質の分析ができるようになる。この場合、プリズム材料にはZnSe, As₂Se₃, Geなどを用いる。測定例として、界面活性剤、ヘアーリンス、インク、イソプロピルアルコール等の数%の希釈試料の測定が金内²⁵⁾によ

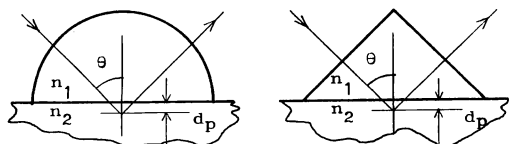


図22 ATRの測定原理

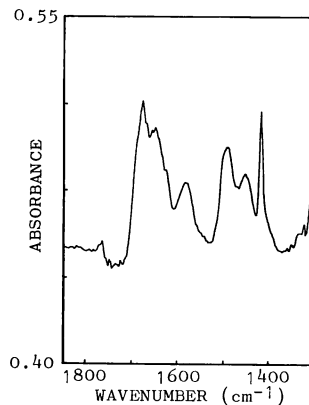


図23 2.5% 界面活性剤水溶液のATRスペクトル

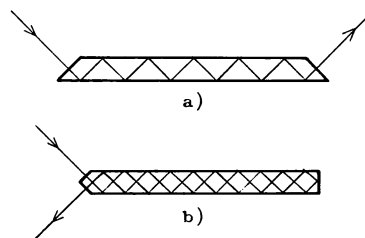


図24 ATR用多重反射型プリズム

って検討され、その実用性が確かめられた。図23に2.5%界面活性剤水溶液の水との差スペクトルを示す。

ATRプリズムには、多重反射型プリズム(図24)や小型プリズムも利用される。前者は弱い吸収帯、後者は微小部分の観測を可能にするが、どちらのプリズムも、ビームコンデンサやFT-IR分光器との組合せによってよい結果が得られる。荒井らは、3回反射のZnSe小型プリズム(2×3×0.5 mm³)を使用し、セルの工夫をしてウサギ浸出液のスペクトル観測²⁶⁾を行なった。

試料の厚さは、一般に1,000 Åもあれば測定にかかるので表面の観測に適しており、紙・繊維・高分子膜・磁気テープ表面の分析をはじめ、塗膜の光劣化・高分子膜のプラズマ処理による劣化・電極表面の変化過程の研究など多方面に応用されている。また、透明スペーサをプリズムと試料の間に入れり、入射角を変えたり、プリズム材料を変えたりして測定すると、深さ方向の情報が得られるのもこの測定法の特徴といえるが、その測定例は多くない。

最後に、DR測定・PAS測定・ATR測定3者による赤外スペクトルの比較²⁷⁾を図25に紹介して本稿の終りとする。どの手法を用いるのが最もよいかというのではなく、どれもがお互いに相補的役割を持ち合うものと考えたい。

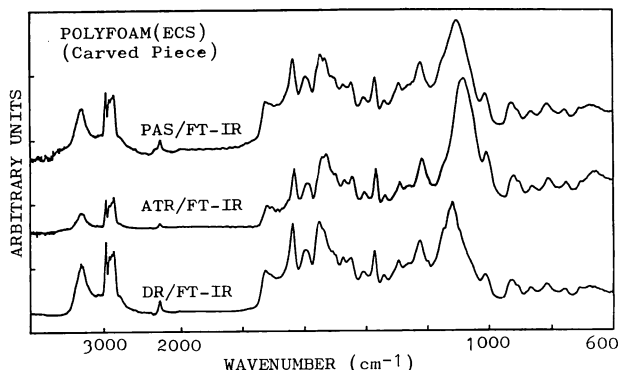


図 25 DR 測定・PAS 測定・ATR 測定によるポリフォームのスペクトル比較

9. おわりに

FT-IR との組合せによる各種測定技法の最近の進展を主に述べた。赤外分光器そのものはごく当り前の分析機器であるが、測定法の工夫によって光計測の幅が拡がりを見せている。ぜひこのような赤外計測にも関心をもち、研究に活用されることをお勧めする。紙面の制約と不勉強のため、他の優れた測定例が紹介できなかったことをお詫びする。不明をご指摘いただければ幸いである。

なお、貴重な資料・ご助言を賜った日本分光(株)の西沢誠治博士と、日本バイオ・ラッドラボラトリーズ(株)の松本普氏に感謝の意を表す。また、本文中の図の多くは、両社資料から転載をお許しいただいたものであり、あわせて感謝申し上げる。

文 献

- たとえば、岩崎 勲：応用分光学ハンドブック，吉永 弘編（朝倉書店，1973）p. 643.
- たとえば，Appl. Opt., 7, 赤外線画像特集（1968）.
- 工藤恵栄：分光の基礎と方法（オーム社，1985）；南 茂夫：応用分光学ハンドブック，吉永 弘編（朝倉書店，1973）p. 534.
- R. J. Bell: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Academic Press, London, 1972)；玉懸敬悦：“フーリエ変換式赤外分光光度計”，*分光研究*, 27 (1978) 405；千葉 創：“FT-IR の概論とその使用法”，*分光研究*, 34 (1985) 185.
- 金内美美子：“データ処理機能を生かした最新の赤外分析法”，*IR レポート*, 1, 1 (1982) 1.
- K. Krishnan and D. Kuehl: “A study of the spatial distribution of the oxygen content in silicon wafers using an infrared transmission microscope,” *Bio-Rad Semiconductor Notes*, No. 105 (1985).
- DIGILAB 赤外顕微鏡データ集（1985）.
- W. J. Potts, Jr.: *Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. 1 (John Wiley & Sons, New York, 1963) p. 233.
- 間宮真佐人：“拡散反射法”，*分光研究*, 25 (1976) 99.
- 服部 忠，村上雄一：“拡散反射 IR の触媒研究への応用”，*IR レポート*, 2, 2 (1984) 1.
- D. L. Stierwalt: “Infrared spectral emittance measurements of optical materials,” *Appl. Opt.*, 5 (1966) 1911.
- P. R. Griffiths: “Infrared emission spectroscopy. I. Basic consideration,” *Appl. Spectrosc.*, 26 (1972) 73；末高 治：“赤外および可視・近紫外領域の分光学と固体表面情報”，*分光研究*, 31 (1982) 195.
- 我妻和明，末高 治：“赤外発光分光法による金属表面ポリマー薄膜の高温劣化の研究”，*分光研究*, 30 (1981) 258.
- R. G. Greenler: “Light emitted from molecules adsorbed on a metal surface,” *Surface Sci.*, 69 (1977) 647.
- 牧野内謙三，我妻和明，末高 治：“金属表面薄膜の赤外発光スペクトル”，*分光研究*, 29 (1980) 23.
- Y. Nagasawa and A. Ishitani: “Application of Fourier transform infrared emission spectrometry to surface analysis,” *Appl. Spectrosc.*, 38 (1984) 168.
- 松井とも子，森岡哲哉，田中誠之：“Fourier 変換赤外発光スペクトル法による金属表面薄膜有機試料の定量的取り扱いの研究”，*日化誌*, No. 1 (1981) 156.
- A. Rosencwaig: “Solid state photoacoustic spectroscopy,” *Photoacoustic Spectroscopy and Detection* (Academic Press, London, 1977)；沢田嗣郎編：光音響分光法とその応用—PAS (学会出版センター，1982)。
- M. J. D. Low and G. A. Parodi: “An infrared photoacoustic spectrometer,” *Infrared Phys.* 20 (1980) 333.
- M. G. Rockley: “Fourier transform infrared spectroscopy using a photo acoustic detector,” *DIGILAB FTS/IR Notes*, No. 32 (1980).
- K. Krishnan: “Some application of Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, 35 (1981) 549.
- K. Krishnan, J. Gelfand and S. L. Hill: “Some applications of FT-IR photoacoustic spectroscopy,” *Conference Digest of the International FT-IR Conference in Ottawa, Canada* (1985).
- 村石修一：“FT-IR—PAS による Depth Profile”，*分光研究*, 33 (1984) 269.
- N. J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy* (Interscience Publishers Inc., New York, 1967)；田中誠之：

- “ATR 法”, 新実験化学講座 基礎技術 3 光 [II] (丸善, 1976) p. 408.
- 25) 金内芙美子: “水溶液の測定”, IR レポート, 2, 1 (1983) 1.
- 26) 荒井恒憲, 富田靖菱, 菊地 真: “ATR を用いた無侵襲・非観血生体物質測定”, IR レポート, 3, 1 (1985) 1.
- 27) S. Mori, S. Nishizawa and S. Kimura: “Design of PAS/FT—IR and its application to polymer characterization,” Paper No. T-4, An International Symposium on Characterization and Analysis of Polymers, Melbourne, Australia (1985).