

顕微赤外分光分析（反射法）における表面粗さの影響調査

化学技術室 小沼 起喜, 西村 祐二
生産技術室 花澤 明洋

Investigation of the Effect of Surface Roughness on Infrared Microspectroscopy (Reflection Method)

Takeki KONUMA, Yuji NISHIMURA and Akihiro HANAZAWA

顕微赤外分光法の測定手法のひとつである顕微反射法では、鏡面の基板上の試料測定を想定しているが、鏡面でない基板での分析が必要な場合もある。本研究では、異なる表面粗さの基板にある有機化合物を顕微反射法により測定し、測定可否等の評価を行ったところ、算術平均粗さ Ra で 0.1 μm 以下の基板であれば、赤外スペクトルの取得及びスペクトルどうしの比較が可能であることを確認した。

1. はじめに

赤外分光分析は、赤外線を試料に照射して得られる吸収スペクトルや反射スペクトルから、試料の構造解析や定量を非破壊的に行う分析手法であり、材料化学、食品、医療など幅広い分野で利用されている¹⁾。また、フーリエ変換型赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectrophotometer: FT-IR)は、有機化合物や一部の無機化合物の化学的情報を短時間で取得できることから、非常に高い実用性を持つ分析機器である²⁾。

FT-IR 測定を試料には、観察領域や測定対象が微小なものがあり、その際には顕微 IR によって測定する。顕微 IR には顕微透過法、顕微 ATR (全反射)法、顕微反射法があり、特に顕微反射法は赤外光を試料に照射するのみであるため、破壊や接触を避ける必要がある試料や金属基板の薄膜試料の分析に有用である。

当研究所では、顕微反射法を行う際、鏡面のステンレス鋼を基板とし、この上に液体や微小な試料を載せて測定する。しかし、企業から異物分析等の依頼で持ち込まれる試料の基板は様々な表面粗さであり、鏡面でない基板の異物分析を相談される事例も多々ある。中には試料をサンプリングできないこともあり、その際、ピークがほとんど検出されず測定が困難となった事例があった。

このように、顕微反射法を用いた異物分析では、基板が必ずしも鏡面であるとは限らないため、表面粗さの影響を考慮する必要がある。本研究ではステ

ンレス鋼板を基板とし、その表面粗さが赤外スペクトルに与える影響を調査することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 基板の作製について

まず、ステンレス鋼板を湿式試料切断機で 15 mm 角に切断し、熱硬化樹脂に包埋した。包埋した試料を荷重切替式試料研磨機(AutoMet300Pro, ビューラー(株)製)に取り付け、各種研磨紙(#120, #240, #320, #400, #600)を用いて研磨した。鏡面研磨の基板は、この研磨後にバフ研磨を行って作製した。

また、これらとは別に、Ra 0.10 μm , 0.20 μm のステンレス鋼板を購入し、計 8 種の基板とした。

基板の表面粗さは、日本産業規格 JIS B0633:2001 を参考にし、表面粗さ形状測定機(SURFCOM NEX 230 SD2-13, (株)東京精密製)を用いて測定した。なお、本研究においては、表面粗さは一般的に広く用いられている算術平均粗さ Ra によって表記する。

2.2 模擬試料の作製について

金属基板の薄膜試料を想定し、2.1 で作製した各種基板に対し、黒色油性ペンを用いて一方向に線を引き、測定用試料とした。

測定用試料の有用性については、当該装置で標準的に使われている鏡面仕上げのステンレス鋼板(以下リファレンス板)を基板としたときに得られる赤外スペクトルに、飽和したピークが無いことを判断基準とした(図 1)。

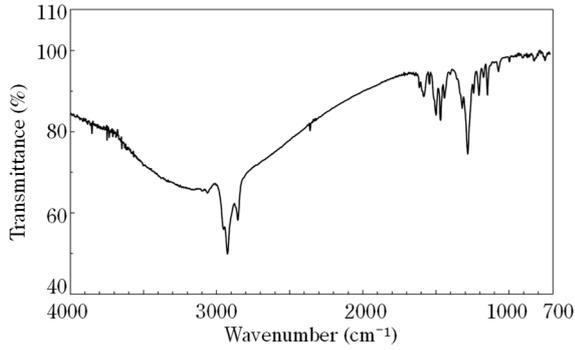


図1 リファレンス板上の油性ペンの赤外スペクトル

2.3 赤外顕微鏡による測定について

赤外顕微鏡(FT/IR 4200, IRT-7000, 日本分光(株)製)を用いて、作製した各基板及び模擬試料に対し顕微反射法による測定を行った。なお、バックグラウンド測定にはリファレンス板を用いた。また、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は32回、アパーチャサイズは $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ とした。

3. 結果及び考察

3.1 異なる表面粗さの基板の評価

研磨面の表面粗さ及び研磨を終了したときの研磨紙の番手の関係を表1に示す。使用する研磨紙の番手により表面粗さは表1のとおり異なり、その表面粗さ R_a は $0.008 \sim 0.09\text{ }\mu\text{m}$ であった。

表1 使用した研磨紙の番手と表面粗さ

研磨紙番手	表面粗さ R_a (μm)
鏡面研磨	0.008
600	0.05
400	0.05
320	0.06
240	0.07
120	0.09

また、基板の基礎データとして測定した表面粗さを図2に、顕微IRの顕微鏡による表面の画像の比較を図3にそれぞれ示す。さらに、作製した基板の赤外スペクトルを図4に示す。これらの図から、基板表面が粗いほど反射率が低下する傾向が確認され、高波数領域ほど顕著であることがわかった。この反射率の低下は、基板表面の粗さが光の拡散を増加させることによるものと考えられる。

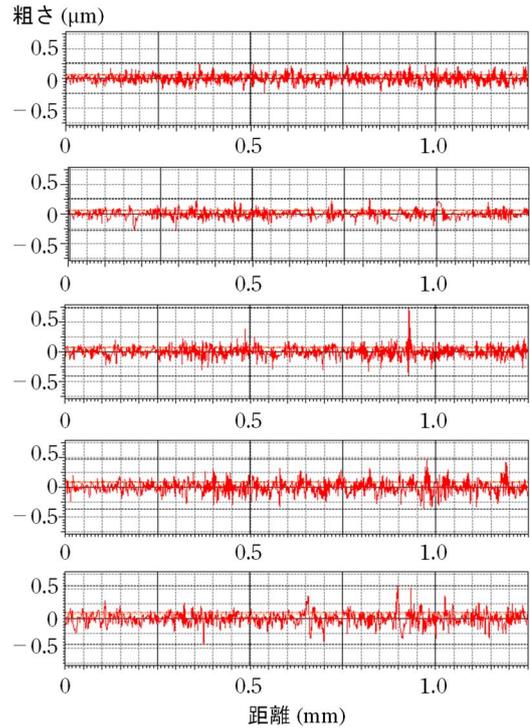


図2 作製した基板表面の表面粗さ曲線(上から順に#600, 400, 320, 240, 120)

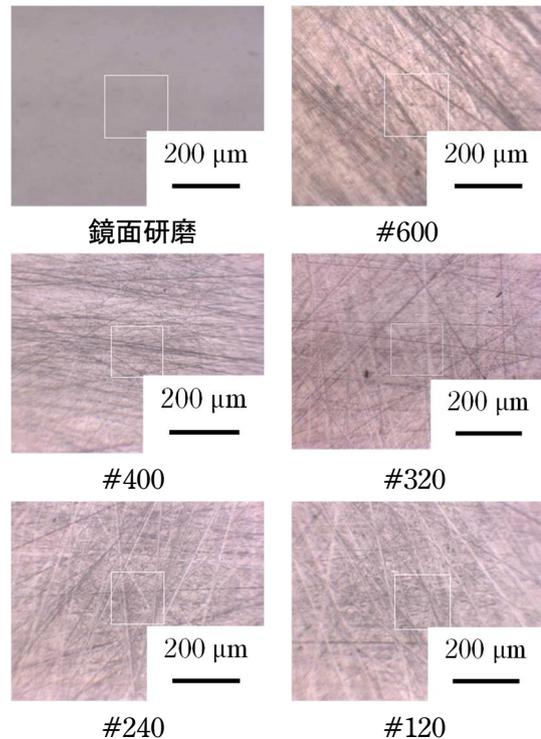


図3 作製した基板表面の顕微鏡画像比較

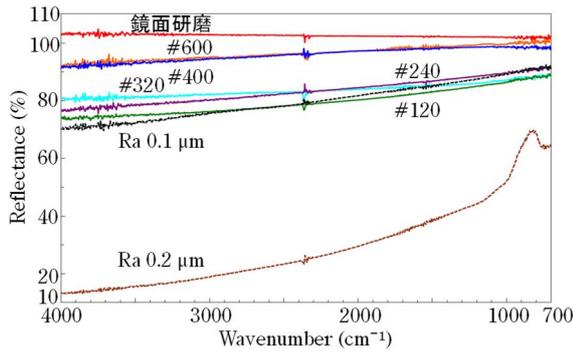


図4 各基板の反射スペクトル

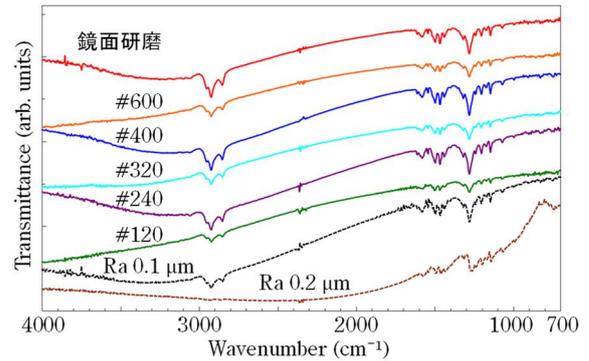


図5 各基板上の模擬試料の赤外スペクトル

3.2 模擬試料の赤外スペクトル

作製した模擬試料の赤外スペクトルを図5に示す。この赤外スペクトルから、 1500 cm^{-1} 未満の指紋領域と、 1500 cm^{-1} 以上の官能基領域とでは表面粗さの影響が異なるように見受けられた。指紋領域のピークは、鏡面からRa $0.10\text{ }\mu\text{m}$ までの基板では、それぞれで同じ波数にピークが現れていることが確認されたが、Ra $0.20\text{ }\mu\text{m}$ の基板では、スペクトルの形状が他のものと異なり、ピークが判別できず、測定が困難になることが示唆された。一方、官能基領域では、鏡面からRa $0.10\text{ }\mu\text{m}$ までの基板において、脂肪族・芳香族炭化水素の伸縮振動に由来する $3200\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ のピークは見られるが、これよりも高波数側のスペクトル形状は表面粗さによって異なるため、表面粗さの影響を考慮する必要があると考える。ただし、各種基板で測定した赤外スペクトルをそれぞれデータベース検索した結果、これらの基板ではいずれも同一物質が最上位でヒットしたため、Ra $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下ならば定性分析の測定が可能であると判断された。

4. まとめ

鏡面からRa $0.2\text{ }\mu\text{m}$ までの基板を用いて評価した結果、表面粗さが大きくなるほど各波数の反射率が小さくなる傾向にあることを確認した。実試料を模擬するために黒色の油性ペンを用いたが、本研究で作製した基板ではどの表面粗さでも赤外スペクトルを取得し、いわゆる指紋領域ならばRa $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下でスペクトル比較が可能であることを確認した。

参考文献

- 1) 赤尾賢一：“赤外分光法”，*J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**[10], pp. 480-488 (2005).
- 2) 浦部匡史：“赤外分光分析の基礎と応用事例”，*日本ゴム協会誌*, **第90巻**, **第12号**, pp. 571 - 576 (2017).