

ノ ー ト

顕微赤外分光法による薄膜測定時の干渉縞除去

西岡 利勝^{®*}, 寺前 紀夫^{**}

(1991年3月8日受理)

1 緒 言

最近、顕微赤外分光法は、10 μm 程度の空間分解能を有することから工業材料の微小部及び微小異物などの分析に応用されており、それらの分析に関する成書¹⁾²⁾も刊行されている。一方、透過法により高分子フィルムの赤外吸収スペクトルを測定する際、フィルム面の平滑性が良いと干渉縞が赤外吸収スペクトルに重なり、解析の支障になることが多い。この問題は従来からよく知られているが、顕微赤外分光法により薄膜の測定を行う際にはより顕著にその影響が現れる。干渉縞を除く方法としては、偏光子を用い試料をブリュスター角度に傾けて測定する方法、フーリエ変換時の演算処理を変更する³⁾などの方法がある。前者は操作が複雑であり、後者は分解能を悪くするなどの問題がある。江口らは、顕微赤外分光光度計の試料台の高さを調整することで干渉縞を除去できる方法を見いだしている⁴⁾が、感度が低下する問題がある。干渉縞は平滑性の高いフィルムでの光学的性質に由来するので、フィルム表面をサンドペーパーで傷つけたり、意図的にしわを作ったりすることも行われる。しかし、これらの方法は微小領域の測定を行う顕微赤外分光法の前処理法としては不相当である。そこで、本報では、試料薄膜の表面状態を制御することにより、干渉縞を除去できる方法を検討し、実際試料への適用を行った。

2 実 験

2.1 試 料

試料フィルムとして、市販の厚さ 30 μm のポリエチレンを用い、プレス成形により 15 μm の薄膜とした。プレス成形条件は、予熱を 190°C で 5 分間行った後、

190°C で 3 分間加圧 (50 kg/cm²) した。その後、引き続き加圧 (50 kg/cm²) を 5 分間行い、室温まで冷却した。

2.2 装 置

微小領域 (数十 μm × 数十 μm) のポリエチレン薄膜表面の粗さ測定は、試料にカーボンを蒸着後エリオニクス製断面測定装置 PMS-1 を用いて行った。加速電圧は 5 kV であり、2000 倍又は 3000 倍の倍率で二次電子像を観察した。顕微赤外の測定は、Bio-Rad Laboratories Digilab Division 製 FTS-80 に同社製赤外顕微鏡 UMA-100 を組み合わせたものを用いた。

3 結果及び考察

3.1 ポリエチレンフィルムの表面状態と顕微赤外測定時の干渉縞との相関検討

市販のアルミはくのはく非光沢面及び光沢面をプレス成形のスペーサーとして使用し、2.1 の成形条件で厚さ 15 μm のポリエチレン薄膜を作製した。作製した薄膜の表面の粗さを断面測定装置により測定した。その結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。両図の電子像を比較すると非光沢アルミはく面が粗い表面が、又光沢面でプレス成形すると平滑な面が形成されることが示されている。薄膜の表面粗さは、アルミはくのはく非光沢面をスペーサーに使用してプレス成形した場合、Fig. 1 に示すように 0.6~1.7 μm であった。又、Fig. 2 に示すように光沢面を使用した薄膜の表面粗さは、0.1 μm 以下であった。薄膜は両面とも粗化を行った。これらの表面状態の異なる 2 種類の試料を用いて顕微赤外装置により透過スペクトルを測定した。アパーチャーサイズは、100×100 μm とし、分解能 4 cm⁻¹、積算回数 256 回である。測定したスペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトルから薄膜表面の粗さが 0.1 μm 以下と小さい試料では、干渉縞が赤外吸収スペクトルに重なっているのに対し薄膜表面の粗さが 0.6~1.7 μm と大きい試料では、干渉縞は現れ

* 出光石油化学(株)樹脂研究所: 299-01 千葉県市原市姉崎海岸 1-1

** 名古屋大学工学部応用化学科: 464-01 愛知県名古屋市千種区不老町

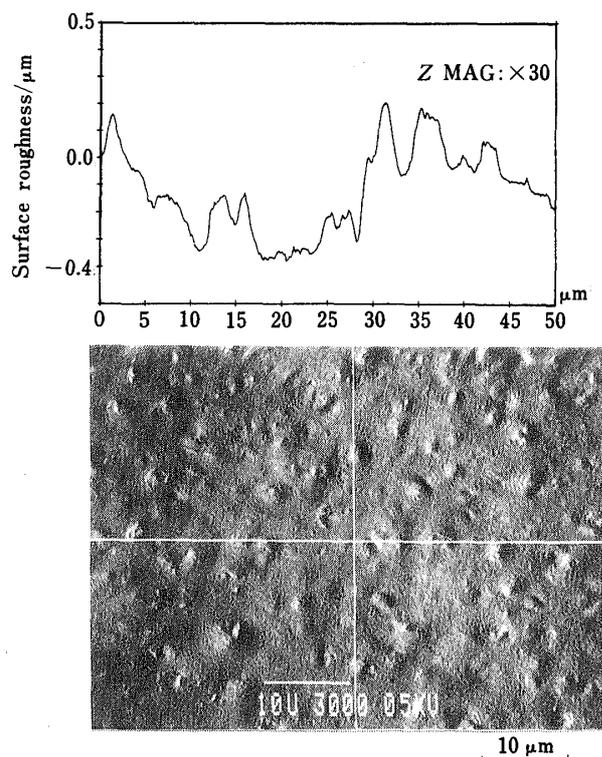


Fig. 1 Topographic secondary electron image of surface of polyethylene film
The surface roughness is 0.6 μm .

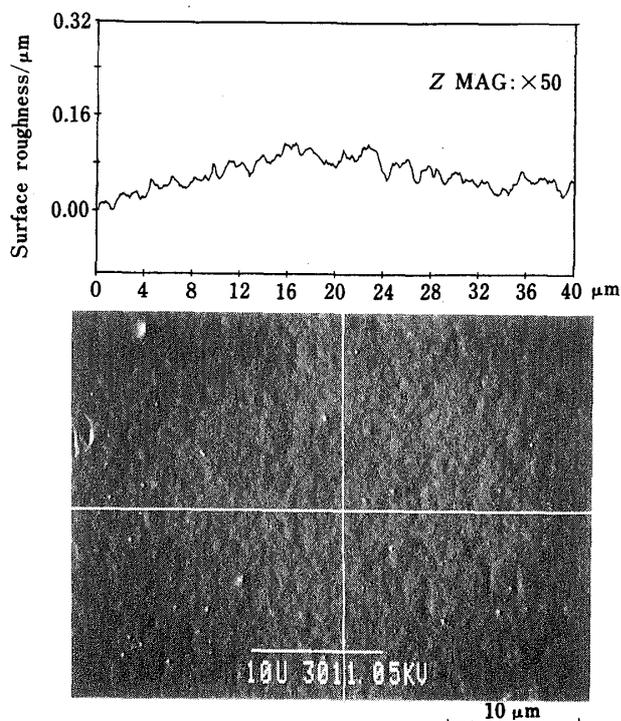


Fig. 2 Topographic secondary electron image of polyethylene film surface
The surface roughness is less than 0.1 μm .

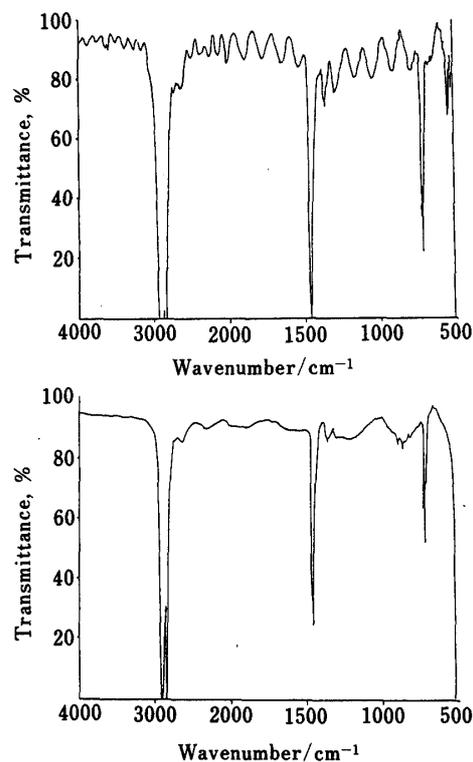


Fig. 3 Microtransmission infrared spectra of polyethylene film
Roughness of surface is less than 0.1 μm (upper), 0.6 μm (bottom).

なかった。薄膜表面をサンドペーパーで粗面とするような方法では、試料表面に微小異物が付着する危険性がある。本法のように性状が一定している市販アルミはくを用い、ポリエチレン薄膜表面の粗さを制御することにより、微小部分の顕微赤外測定時の干渉縞を簡便に除去できることが分かった。

3・2 ポリエチレンフィルム中の微小異物定性分析への応用

単離が困難なポリエチレンフィルム中の微小異物(10×85 μm)の定性分析に本法を応用した。Fig. 4に異物部分から正常部分を差し引いた差スペクトルを示す。スペクトルはセルロースの標準スペクトル⁵⁾と一致し、異物はセルロースと定性できた。又顕微赤外測定時のアパーチャーサイズの影響も調べた。異物の大きさよりもやや大きく、ほぼ正方形に近いアパーチャーサイズでは吸光度が小さく、異物の大きさよりもアパーチャーサイズを小さくとるとS/N比が著しく劣化した。異物よりもやや大きな、く形アパーチャーサイズをとったと

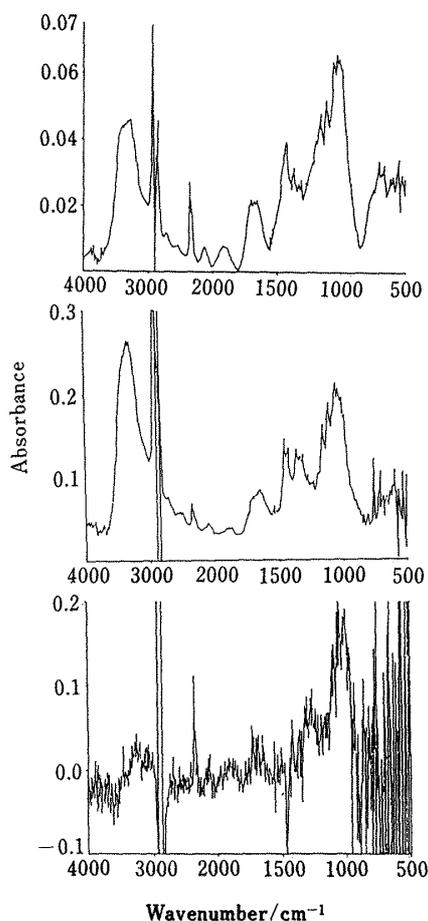


Fig. 4 Transmission infrared subtracted spectra of contaminant in polyethylene film

Aperture 115×120 μm (upper), 25×95 μm (middle), 8×80 μm (bottom).

きに最良の結果が得られた。これらの結果を Fig. 4 に示す。異物の大きさよりアパーチャーサイズを大きくした場合、スペクトルの吸光度が小さくなるのは、異物を透過していない素通しの光を多く検知しているからである。又アパーチャーサイズを 8×80 μm と異物の大きさより小さくした場合、スペクトルの S/N 比が極端に低下した。これはアパーチャーサイズが赤外光の波長以下となり、透過光のエネルギーが低下したこと及び回折の効果が重なったためと考えられる。

高分子薄膜の顕微赤外測定で、表面が規定されているアルミはくを用いることにより簡便に干渉縞を除くことができ、フィルム中の数十 μm 程度の微小異物の定性分析を差スペクトル法で行うときに特に有効であった。

文 献

- 1) "Infrared Microspectroscopy: Theory and Applications", Edited by R. G. Messerschmidt, M. A. Harthcock, (1988), (Marcel Dekker, New York).
- 2) H. Ishida, A. Ishitani: "Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Industrial and Laboratory Chemical Analysis", Edited by J. R. Ferraro, K. Krishnan, p. 351 (1990), (Academic Press, New York).
- 3) T. Hirschfeld, A. W. Mants: *Appl. Spectrosc.*, **30**, 552 (1976).
- 4) 江口欣也, 山口裕功: 第 51 回分析化学討論会講演要旨集, p. 117 (1990).
- 5) "高分子分析ハンドブック", 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編, p. 946 (1985), (朝倉書店).

☆

Removal of interference fringes in thin film measured by FT-IR microspectroscopy. Toshikatsu NISHIOKA* and Norio TERAMAE** (*Polymer Research Laboratory, Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., 1-1, Anesaki-Kaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-01; **Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

A simple method was proposed for removal of interference fringes in an IR spectrum. The method was particularly effective for microscopic measurements. The films of polyethylene, approximately 15 μm in thickness, were prepared by pressing the films (30 μm in thickness) at 190°C for 3 min using an Al-foil with rough surface as a spacer. When the roughness of the polyethylene film surface was below 0.1 μm, interference fringes appeared in the microtransmission infrared spectrum. However, when the roughness of the polyethylene film surface was 0.6 to 1.7 μm, interference fringes were able to be removed. This technique was applied to qualitative analysis of contaminant in a polyethylene film.

(Received March 8, 1991)

Keyword phrases

removal of interference fringes; FT-IR microspectroscopy; surface roughness; contaminant in polyethylene film.