

UV

TALK LETTER

vol. 12
September 2013



固体試料の反射測定 …… P. 2

積分球と基準白板の選び方 …… P. 5

Q&A 近赤外領域で10 mmセルを用いて透過測定を行った場合、飽和してピークが確認できないことがあるのですが、どうしたらいいですか? …… P. 12

UV TALK LETTER 固体試料の反射測定

紫外可視分光光度計は、溶液試料の測定だけでなく固体試料の透過測定や反射測定にも使われます。UV TALK LETTER Vol.11では固体試料の透過測定について説明しました。今回から2回にわたって、反射測定について説明します。反射測定には相対反射測定と絶対反射測定があり、今回は主に相対反射測定について説明します。

1. 反射測定とは

反射測定は、試料に光を照射し、試料で反射した光を測定する方法です。反射光には、鏡面反射光(正反射光)と拡散反射光があり、それらをあわせたものを全光線反射光(鏡面反射光+拡散反射光)と呼びます。それらを模式的に示すと図1のようになります。試料に照射する光を入射光、入射光の試料に対する角度を入射角といいます。図1では θ で表しています。

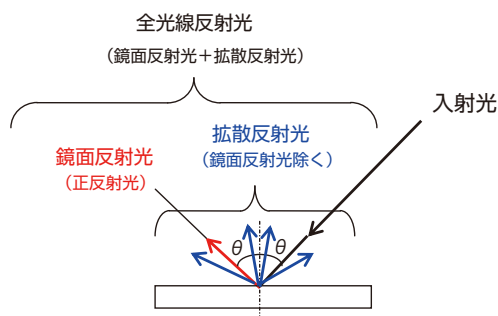


図1 反射光の種類

鏡面反射光は、ミラーのような光沢のある面で反射する光で、入射角と同じ角度で反射する光のことです。拡散反射光は、紙や粉のような粗い面で反射する光で、四方八方に拡散する光のことです。また全光線反射光は、鏡面反射光と拡散反射光を合わせた光のことです。プラスチックや塗料のようにざらつきと光沢の両方を持つような試料では全光線反射光を測定することがよくあります。鏡面反射光を測定する方法を鏡面反射測定法、拡散反射光を測定する方法を拡散反射測定法、そして全光線反射光を測定する方法を全光線反射測定法と呼びます。

反射測定には相対反射測定と絶対反射測定があり、測定値は反射率で表されます。相対反射測定では、硫酸バリウムやミラーなどを基準板として、基準板で反射した光の量に対する実試料で反射した光の量の比率で反射率を計算します。基準板での反射率を100%としたときの相対的な反射率が計算されます。基準板を別の基準板に代えたり、基準板が汚れたり変質したりすると、先の反射率とは異なる反射率が得られることがありますので、基準板の管理には注意が必要です。

$$\text{相対反射率 (R\%)} = \frac{\text{試料で反射した光の量}}{\text{基準板で反射した光の量}} \times 100$$

一方、絶対反射測定は硫酸バリウムやミラーのような基準板を使用せずに、光源からの光を直接測定した光の量に対する実試料で反射した光の量の比率で計算されます。空気を反射率100%と

したときの反射率となります。絶対反射測定では絶対反射率という試料の真の反射率が得られます。

$$\text{絶対反射率(R\%)} = \frac{\text{試料で反射した光の量}}{\text{使用する光の量}} \times 100$$

反射測定は図2のように分類することができます。

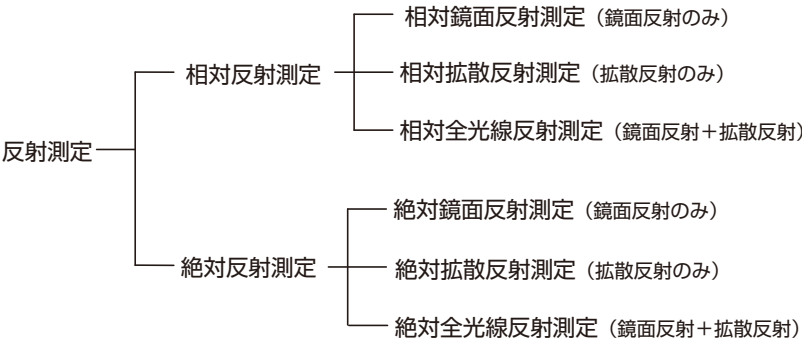


図2 反射測定の分類

2.相対鏡面反射測定

相対鏡面反射測定では、図3-1のように試料に光を照射し、照射された光と同じ角度で反射した鏡面反射光(正反射光)を測定します。この相対鏡面反射測定は、ミラーや金属面上の薄膜のような試料の測定に有効です。

図3-2は相対鏡面反射測定に使用する鏡面反射測定装置です。本装置の入射角(図3-1のθの角度)は5度です。鏡面反射測定装置で測定する場合、基準板には標準で添付されたアルミ蒸着ミラーがよく使われます。試料は測定面を下向きに設置します。

図3-3は鏡面反射測定装置を使用して、ウエハ上フォトレジスト膜の測定を行った結果です。使用したアルミ蒸着ミラーを基準とした場合の試料の相対反射率が得られました。

なお、表面がざらついた試料から反射する拡散反射光はこの鏡面反射測定装置では測定できません。

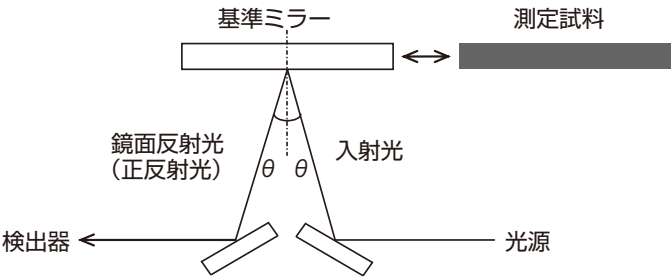


図3-1 相対鏡面反射測定



図3-2 鏡面反射測定装置

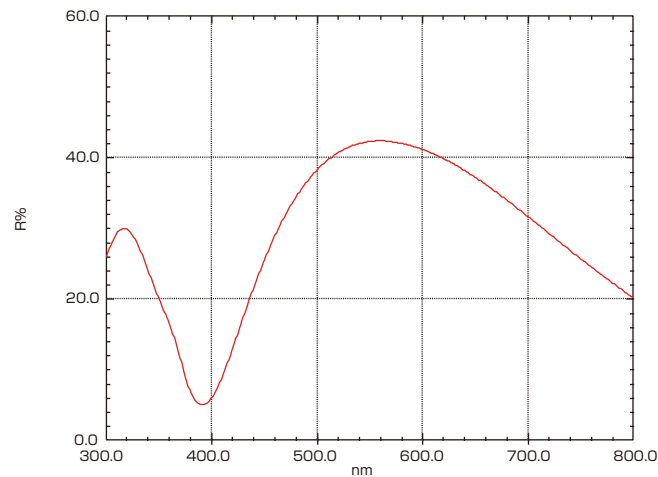


図3-3 フォトレジスト膜の相対鏡面反射測定結果

3. 相対拡散反射測定

相対拡散反射測定では、図4-1のように鏡面反射光を除いた拡散反射光を積分球を使って測定します。紙など表面が粗い試料を測定する際に用いられます。

図4-2は相対拡散反射測定に使用する積分球付属装置です。積分球付属装置で測定する場合、基準板(標準白板とも呼ばれます)には硫酸バリウムやフッ素系特殊樹脂などを使います(注意1)。

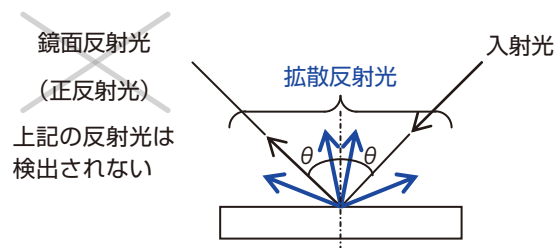


図4-1 相対拡散反射測定

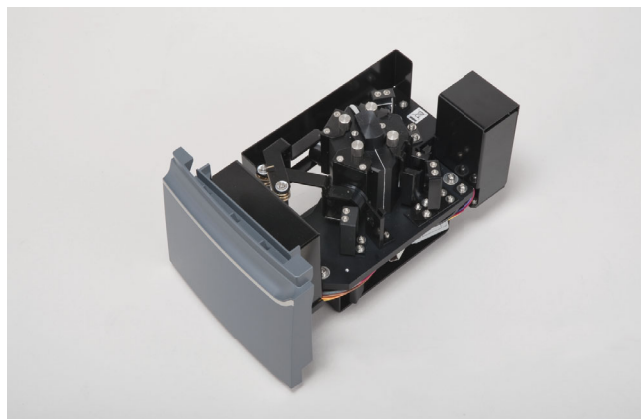


図4-2 積分球付属装置 (ISR-2600 Plus)

測定の模式図を図4-3に示します。測定手順は次のとおりです。

1. 図4-3の積分球の①の位置に標準白板の硫酸バリウムなどを取り付けます。ベースライン補正を行います。測定光が標準白板に照射されます。
2. 図4-3の①の位置の標準白板を取り外し、代わりに測定試料を取り付けます。測定を行うと拡散反射率が得られます。鏡面反射光は測定光入口の積分球開口部から積分球外に反射されるために検出されません^(注意2)。

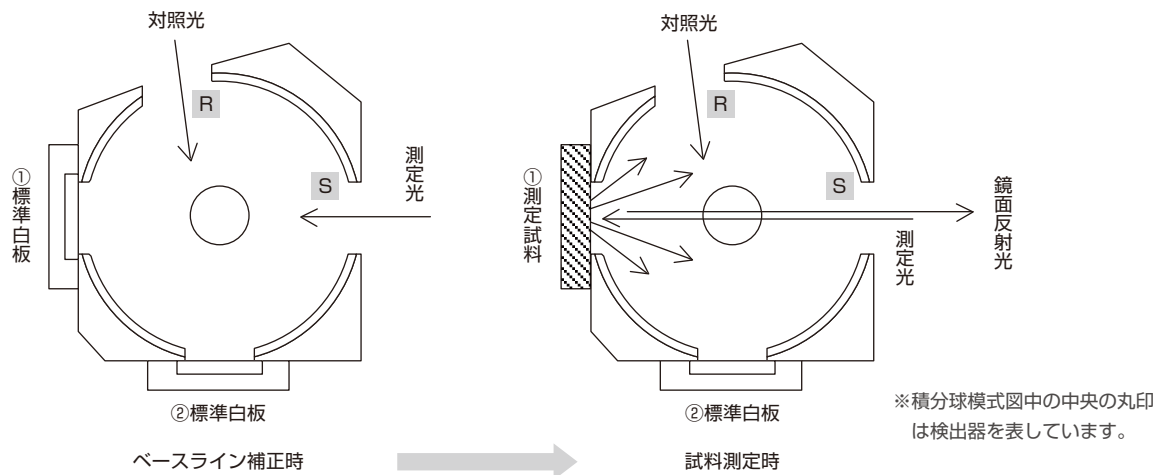


図4-3 相対拡散反射測定

上記の手順で拡散反射光が積分球で測定されます。図4-4は、硫酸バリウムを標準白板として、積分球を使用してプラスチック表

面の相対拡散反射率を測定した結果です。なお、積分球の構造の詳細に関してはUV TALK LETTER vol.5をご参照ください。

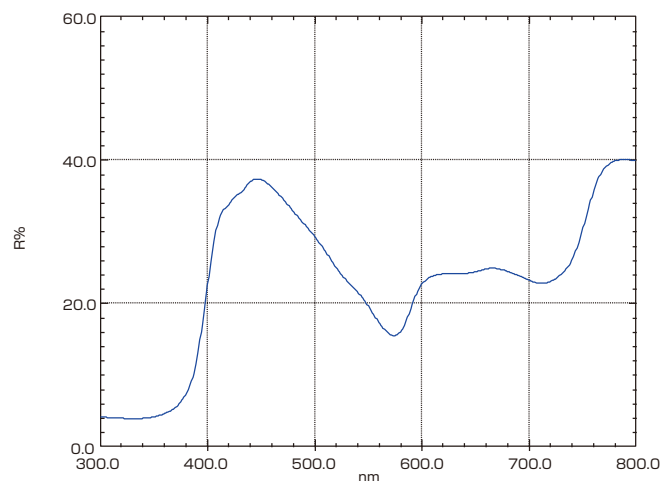


図4-4 プラスチックの相対拡散反射測定

(注意1) 硫酸バリウムは水分を若干含んでいるため硫酸バリウムを標準白板として近赤外域の反射スペクトルを測定すると、データの1450 nm、1950 nm、2500 nm付近に硫酸バリウム内の水分の吸収の影響が出ることがあります。一方、フッ素系特殊樹脂は水分を含まないため、水分の影響を受けることはありません。

(注意2) 図4-3における“対照光”は、光源の変動をリアルタイムに補正する役割を担っています。対照光の役割に関してはUV TALK LETTER vol.9を参照ください。

4. 相対全光線反射測定

相対全光線反射測定では、図5-1のように鏡面反射光と拡散反射光の試料で反射した全ての光を測定します。表面がざらついている試料や光沢があるような試料に有効です。

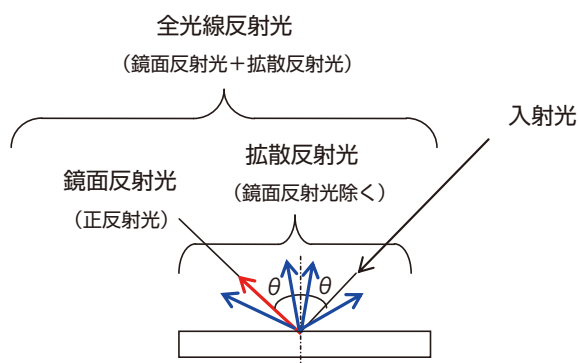


図5-1 相対全光線反射測定

測定には積分球付属装置を使用します。相対全光線反射測定では、試料に対して約10度以下の入射角(当社積分球では8度)で光を照射し、拡散反射光だけでなく鏡面反射光も積分球で測定します。

基準板には硫酸バリウムなどのような粗面の白板がよく使われますが、鏡面反射光を含まない相対拡散反射測定とは違い、基準板としてアルミ蒸着ミラーが使われることもあります(後述の[全光線反射測定における基準板に関する注意]参照)。

測定の模式図を図5-2に示します。測定手順は次のとおりです。

1. 測定条件設定において測定光と対照光の役割を逆転させます。当社ソフトウェアでは「S/R切替」機能で「反転」に設定します。
2. 図5-2の積分球の②の位置に標準白板を取り付けます。ベースライン補正を行います。測定光が標準白板に照射されます。
3. 図5-2の②の位置の標準白板を取り外し、代わりに試料を取り付け測定します。当社の積分球では、光は入射角8度で試料に照射されます。

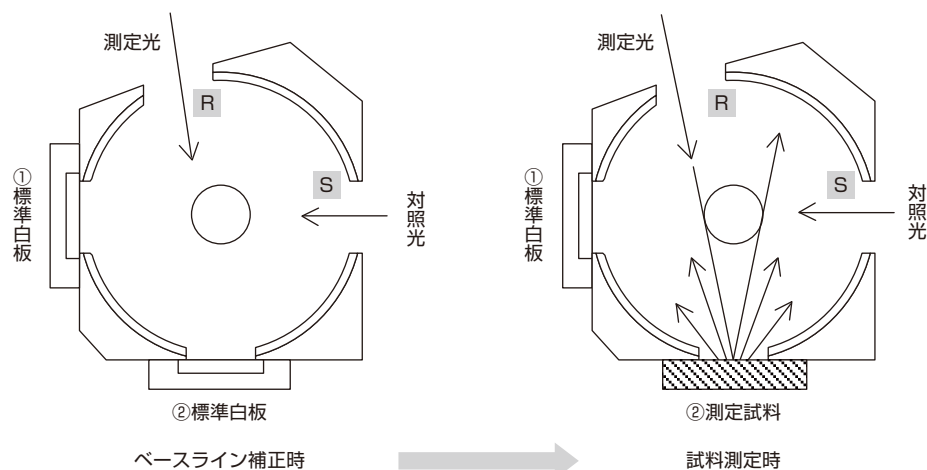


図5-2 相対全光線反射測定の測定手順

図5-3は、「3. 相対拡散反射測定」で測定したプラスチックに対し、硫酸バリウムを基準板として相対全光線反射測定を行った結果です。図5-4は、相対拡散反射スペクトルと相対全光線反射スペクトルとの

比較です。相対全光線反射には鏡面反射成分が加わるので相対拡散反射よりも反射率が高くなっています。

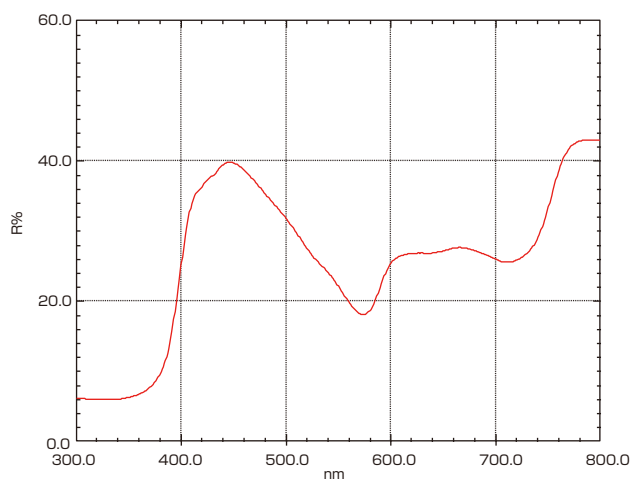
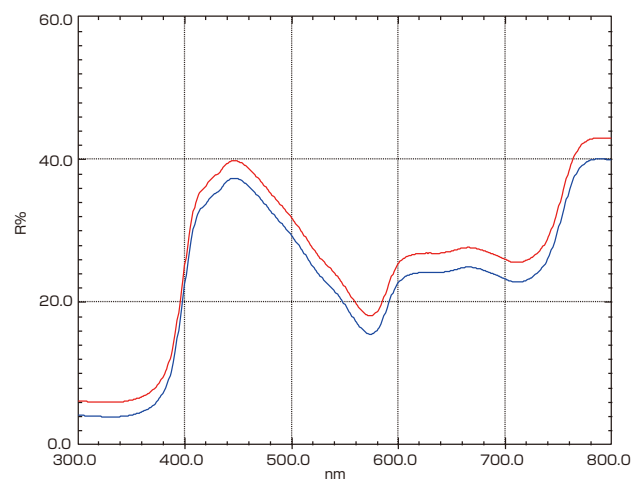


図5-3 プラスチックの相対全光線反射測定

図 5-4 相対拡散反射測定(青線)と
相対全光線反射測定(赤線)の比較

[全光線反射測定における基準板に関する注意]

ベースライン補正時と試料測定時で積分球内の光の散乱状態をできる限り一致させるために、基準板として、鏡面反射が優勢な試料を測定する場合はアルミ蒸着ミラーなどのような表面が鏡面のものを、一方拡散反射の方が優勢な試料を測定する場合は硫酸バリウムなどのような表面が粗面のものを使用します。

例えば、紙の全光線反射率を測定するとき、アルミ蒸着ミラーを基準板とすると、反射光が最初に積分球内に当たる位置が試料測定時とベースライン補正時で異なり、その後の光の散乱状態も試料測定時とベースライン補正時で異なるために、その差が測定値に付加されます(光の散乱状態の違いと積分球内面が完全には一様でないことによる影響が付加されます)。そのため測定結果は誤差を含んだも

のとなります。検出器切り替えのある装置では、切り替え波長で段差が生じる原因にもなります。

一方、紙の測定で硫酸バリウムを基準板に使用すれば、反射光が最初に積分球内に当たる位置が試料測定時とベースライン補正時でほぼ同じになり、正しい相対反射率が得られます。

鏡面(光沢)の優勢な金属板上の膜などの相対全光線反射測定を行う場合は、同様の考察からアルミ蒸着ミラーなどの鏡面の基準板を使う必要があります。

以上が、「鏡面的な試料には鏡面的な基準板を使用し、拡散的な試料には拡散的な基準板を用いる」理由です。

5.まとめ

今回は、主に相対反射測定の原理、測定方法、注意点などを説明しました。反射測定は試料表面の状態や目的によって用いる方法も異なります。本解説を参考にいただければ幸いです。反射測定では絶対反射測定も重要ですので、次回は絶対反射測定について説明します。

積分球と基準白板の選び方

前章の3、4節で、積分球を使用した相対反射測定について説明しました。積分球を用いた測定では積分球内壁材料や基準白板が異なることで測定値が変わることがありますが、本章では、その実例を挙げながら、積分球内壁材料と基準白板の選び方について解説いたします。

1. 積分球内壁材料について

拡散透過光や拡散反射光を測定するために、積分球の内壁は反射率が100%に近い塗料や樹脂を使用しています。その材料として、主に硫酸バリウム塗料(以下BaSO₄塗料)やフッ素系特殊樹脂が使用されています。

図1はBaSO₄塗料とフッ素系特殊樹脂材の絶対反射率です。両材料の反射率は近赤外域で大きく異なります。BaSO₄塗料の場合、可視域で90%以上の反射率がありますが、近赤外域では80%程度にまで低下しています。それに対し、フッ素系特殊樹脂では、可視域で95%以上、近赤外域でも90%以上の反射率があります。このため、可視域のみで使用されるのであればBaSO₄塗料で十分な性能が見込まれますが、近赤外域で精度の高い測定をする場合はフッ素系特殊樹脂を使用した積分球が有効であることがわかります。ただし、

フッ素系特殊樹脂の問題点としては、十分な反射率を得るために内壁厚さが8~9mm程度になります。このため図2に示しますように、試料と積分球内壁に段差が生じ測定に影響を与えることがあります。

なお、図1のBaSO₄のスペクトルで1450 nm、1950 nm、2500 nm付近に見られる下向きのピークはBaSO₄に含まれる水の吸収によるものです。

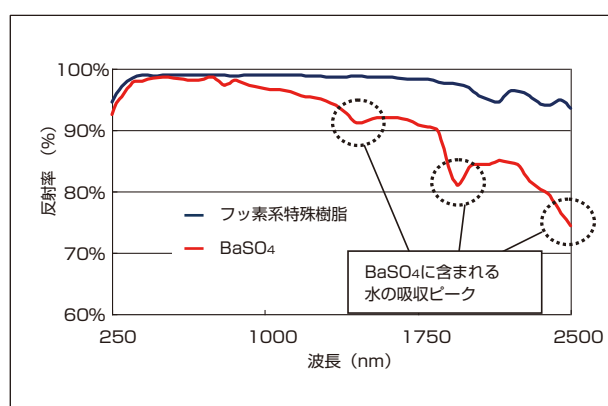


図1 硫酸バリウム塗料とフッ素系特殊樹脂反射率の反射率

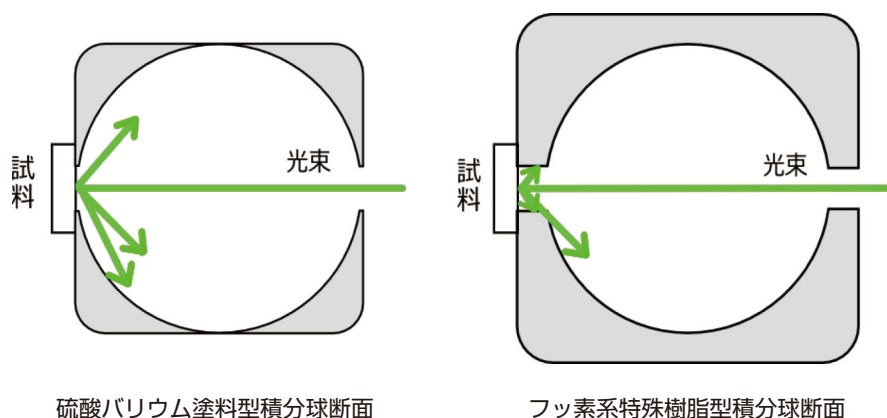


図2 積分球材料の違いによる内壁状態の違い

2. 基準白板の材料について

基準白板に使用される材料はBaSO₄の粉体を押し固めたものが一般的に使用されますが、近赤外領域で感度の高い測定を行う場合はフッ素系特殊樹脂が使われます。BaSO₄粉体とフッ素系特殊樹脂の特徴及び購入先をTable 1にまとめました。ここでは、これら材料の違いや使い方について説明します。

脂の特徴及び購入先をTable 1にまとめました。ここでは、これら材料の違いや使い方について説明します。

Table 1 基準白板の比較

	BaSO ₄ 粉体	フッ素系特殊樹脂
価格	◎：安価 1瓶数千円	×：基準白板一枚10万円程度
反射特性	○：近赤外域で反射率が低く水の吸収ピークがある。	◎：紫外域から近赤外域の広範囲にわたって高い反射特性を有する。
絶対反射率データの添付	×：製品に絶対反射率は添付されていないため、測定値から絶対反射率へ換算ができない。	○：製品に絶対反射率データが添付されており、相対反射率から絶対反射率への計算による変換が可能である。 ^{※1}
メンテナンス	○：汚れたら詰め替える	×：樹脂が変性した場合は従来の反射率が得られなくなり、反射面の再研磨または交換が必要となる。
代表製品	BaSO ₄ 粉体としての一般的な試薬	Labsphere社製 Spectralon [®] (スペクトラロン) ^{※2}
購入先 (参考)	和光純薬工業株式会社 http://www.wako-chem.co.jp/	株式会社システムズエンジニアリング http://www.systems-eng.co.jp/

※1 絶対反射率データ添付の有無は予めメーカーに確認のうえご購入ください。

※2 Spectralon[®] はLabsphere社製フッ素系特殊樹脂の登録商標です。

3. 反射測定における基準白板の影響

積分球を使った反射測定は相対反射測定です。基準白板が変われば測定値も変わります。これを示すために、拡散反射試料としてトレーシングペーパーを用意し、BaSO₄とフッ素系特殊樹脂を基準白板とした場合の各反射率を比較しました。その結果を図3に示します。両者の値は異なり、特に基準白板の反射率の差が大きい近赤外域で測定値の差が著しいことが確認できます。

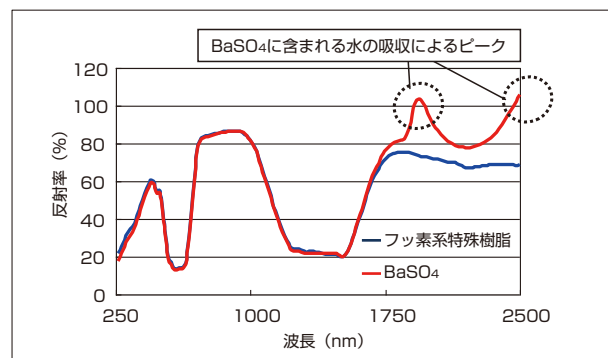


図3 基準白板の違いによるトレーシングペーパーの反射率の違い

相対反射率は下記の式で表され、基準白板の反射率が影響した値となります。

$$\text{相対反射率(\%)} = \frac{\text{試料で反射した光の量}}{\text{基準白板で反射した光の量}} \times 100$$

たとえば図4は基準白板にフッ素系特殊樹脂を使用し、基準白板として使う2つのBaSO₄粉体の相対反射率を測定したデータです。このように同じBaSO₄粉体であっても粉体の詰め方などによって反射率に違いが生じることがあります。また同一の基準白板であっても、反射表面が汚れたり経年劣化することで反射率が変化します。

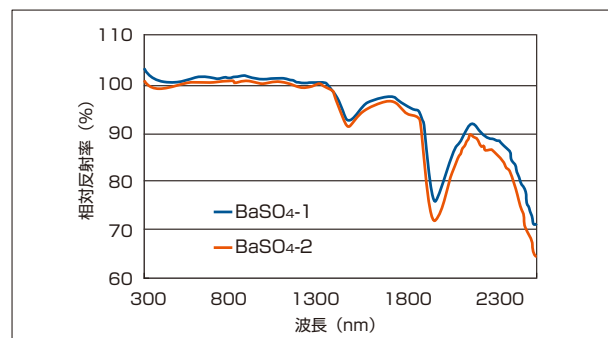


図4 BaSO₄白板の違いによる反射率の違い

4. 透過測定における基準白板の影響

透過測定では、拡散透過しない透明な試料の場合は絶対透過率が求められますが、濁りのある拡散透過する試料を測定する場合、積分球内壁と基準白板の種類が異なると絶対透過率からのずれが大きくなります。このため、できる限り積分球内壁と基準白板の種類が同じものを使う必要があります。図5ではトレーシ

グペーパーを拡散透過試料として使用し、積分球内の反射面に設置する基準白板としてBaSO₄を使用した場合とフッ素系特殊樹脂を使用した場合の全光線透過率（拡散透過率+直線透過率）スペクトルを示します。基準白板の違いにより拡散透過試料のスペクトルに差が生じていることがわかります。

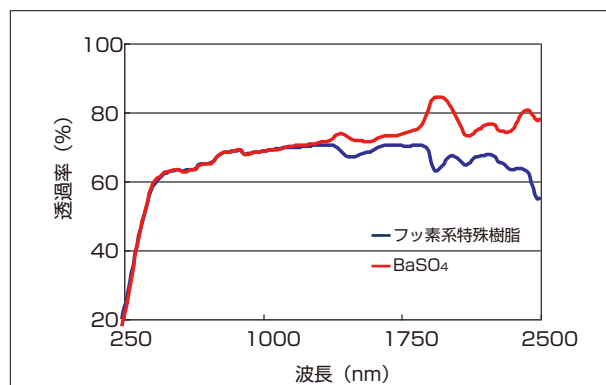


図5 基準白板を変更した場合の拡散性試料の透過率

透過率の差が生じる原因について、図6を使って説明します。ベースライン補正をしたときにまず光束は直進して全て基準白板面に当たりますが、拡散透過試料を透過した光は、光束が拡散し積

分球内壁の広い範囲まで光が当たります。このため、基準白板の反射率と積分球壁の反射率の違いが測定値に加わり、絶対透過率が得られないことになります。

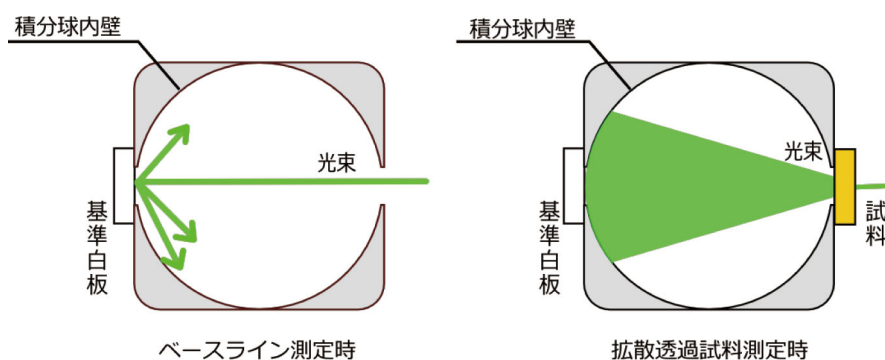


図6 拡散透過試料測定時の光の状態

積分球は一般的には透過測定と反射測定の両方ができるように入射光用のポート(窓)の反対側に反射測定用ポートを設けていますが、拡散透過試料測定時の差が生じないようにするために図7に

示すように反射用のポート(基準白板をセットする穴)を設けていないタイプの積分球もあります。

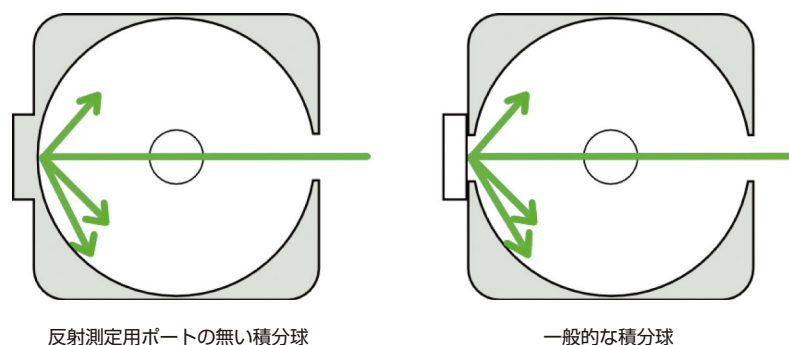


図7 反射測定用ポートの無い積分球および一般的な積分球

またBaSO₄であっても粉体を詰め込むタイプと塗料タイプでは反射率が若干異なります。反射率の違いの例を図8に示します。この

ためより精度の高い透過率測定を行うには反射測定用ポートの無いタイプの積分球をお勧めします。

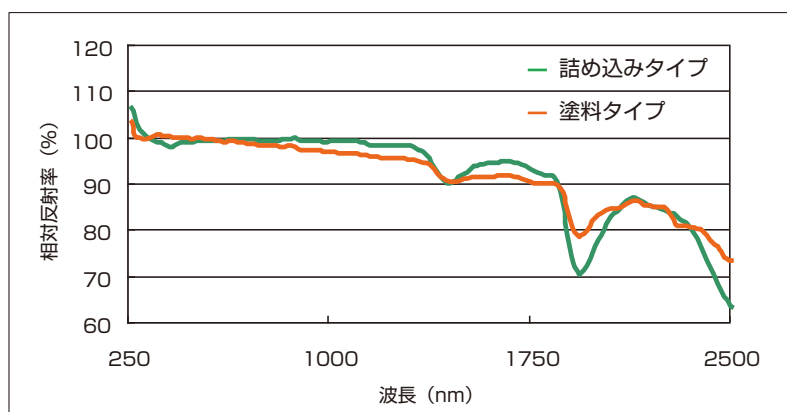


図8 BaSO₄粉体詰め込みタイプと塗料タイプの反射率の違い

5. まとめ

本稿では積分球を使った反射率や透過率測定の特徴や誤差要因について解説いたしました。

積分球を使った反射測定で注意しないといけないことは、試料の反射率は基準白板との相対値であって基準白板の材料や状態の変化によって得られる試料の反射率が変わってしまうということです。

「いつもの試料なのに反射率の値がおかしい」ということがあれば基準白板が汚れていないかなど一度確認してみてください。

また拡散透過の測定においても拡散性の高い試料を測定される場合は、反射用ポートが無いタイプの積分球をお勧めします。



近赤外領域で10 mmセルを用いて透過測定を行った場合、飽和してピークが確認できない事があるのですが、どうしたらいいですか？



近赤外領域には-OH基等の官能基の基準振動の2倍音や3倍音あるいは結合音の吸収が現れます。1300 nm付近よりも長波長側に現れる2倍音と結合音の吸収は比較的強く、光路長10 mmのセルを使用すると吸収が大きくなり、目的物質の吸収ピークを確認できない場合があります。

水の透過スペクトルを光路長10 mmと1 mmの石英セルを用いて測定しました。両方のセルともベースライン補正は空気で行いました。その他の分析条件をTable1に示します。

図1は紫外可視分光光度計の測定で頻繁に使用される光路長10 mmの石英セルを用いて測定した水の透過スペクトルです。図1より、1300 nm付近より長波長側では水の吸収が強く、透過率がほぼ0%となって吸収ピークが確認できないことがわかります。

一方、図2は光路長1 mmの石英セルを用いて測定した水の透過スペクトルです。光路長を短くすることで水の吸収を抑えることができ、吸収ピークが確認できます。

このように、近赤外領域の透過測定でピークが飽和する場合、セルの光路長を検討することが重要なポイントとなります。

Table1 分析条件

使用装置	島津紫外可視近赤外分光光度計 UV-3600
測定波長範囲	900~2600 nm
スキャンスピード	中速
サンプリングピッチ	1.0 nm
測光値	透過率
スリット幅	5 nm

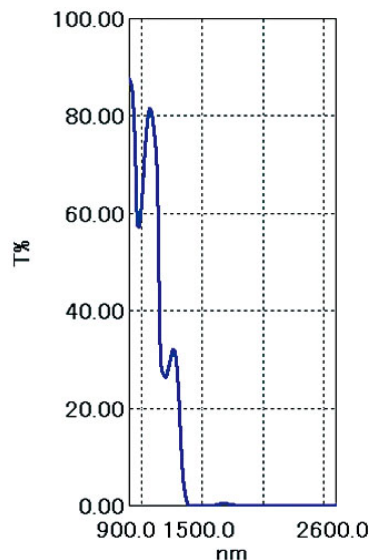


図1 水の吸収スペクトル
(10 mmセル使用)

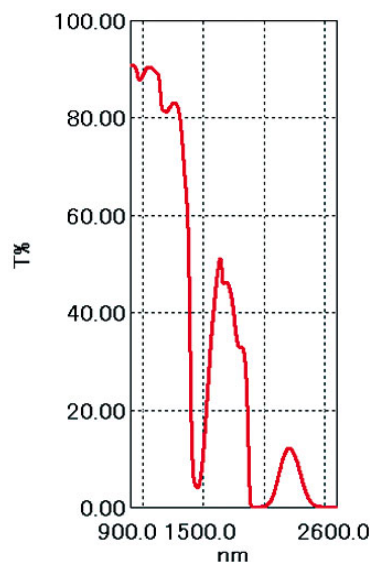


図2 水の吸収スペクトル
(1 mmセル使用)