

UV

TALK LETTER

Vol. 13
April 2014



固体試料の絶対反射測定 …… P. 2

UVカット衣料の紫外線防止指数UPF値 …… P. 5

Q&A 薄いフィルムを2つの分光光度計で透過スペクトル測定したのですが
データが違いました。なぜでしょうか? …… P. 12

UV TALK LETTER

固体試料の絶対反射測定

UV TALK LETTER Vol.12では主に相対反射測定について説明しました。固体試料の反射測定では、相対反射測定のみならず絶対反射測定もよく行われます。今回は絶対反射測定について説明します。

1. 絶対反射測定(絶対鏡面反射測定)

絶対反射測定(絶対鏡面反射測定)は、図1-1のように入射光と同じ角度で反射した鏡面反射光(正反射光)を測定して試料の絶対的な反射率を求める方法です。

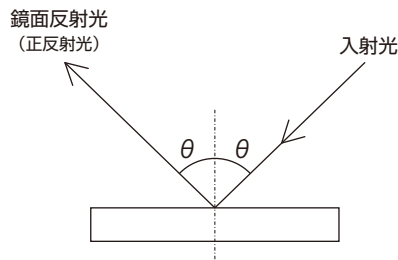


図1-1 鏡面反射光

測定には絶対反射測定装置を用います。絶対反射測定装置には入射角が固定型のもので可変型のもの2種類があります。入射角固定型の絶対反射測定装置の場合、入射角が5°、12°、30°、45°に設定された4種類の装置があり、目的に合った入射角の装置を選択します。一方、入射角可変型の絶対反射測定装置の場合、

5°~70°の範囲で1°ステップで入射角を変えて測定することができます。

入射角固定型と入射角可変型の絶対反射測定装置は、それぞれ以下のような構造となります。

[入射角固定型の絶対反射測定装置]

図1-2は入射角固定型の絶対反射測定装置の原理です。

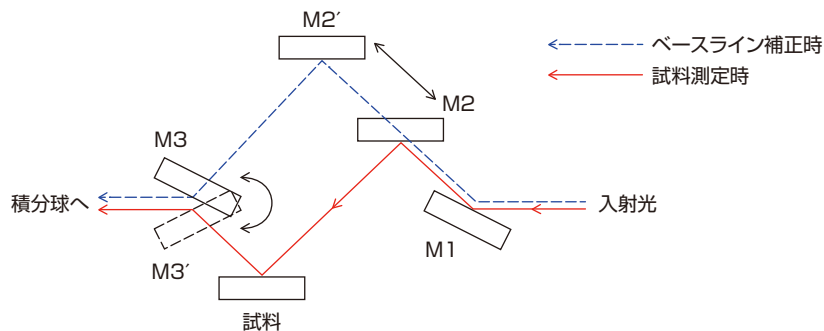


図1-2 入射角固定型の絶対反射測定装置

ベースライン補正は青い点線の光路で行います。試料測定時にはM2ミラーを平行移動し、M3ミラーを回転させて赤い実線の光路に設定します。M2'-M2-試料-M3(M3')で構成される四角形は平行四辺形となるように設計されているので、試料測定時の光路長、ミラーへの入射角、使用されるミラーの数はベースライン補正時と同じ状態となります。試料測定時にはベースライン補正時の状況に

さらに試料の反射が1回加わることになります。入射光の強度を I_0 、M1、M2、M3ミラーの絶対反射率をそれぞれ R_{m1} 、 R_{m2} 、 R_{m3} 、試料の絶対反射率を R_s とすると、ベースライン補正時の光の量 I_{base} 、試料測定時の光の量 I_s が測定されて、試料の絶対反射率 R_s が測定されることになります。

$$R_s = \frac{\text{試料測定時の光の量}}{\text{ベースライン補正時の光の量}} = \frac{I_s}{I_{base}} = \frac{I_0 \times R_{m1} \times R_{m2} \times R_s \times R_{m3}}{I_0 \times R_{m1} \times R_{m2} \times R_{m3}}$$

[入射角可変型の絶対反射測定装置の場合]

図1-3と図1-4は入射角可変型の絶対反射測定装置です。

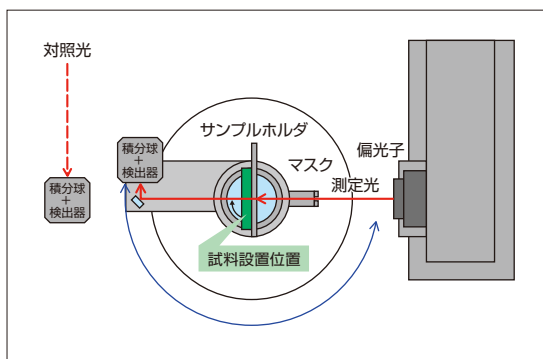


図1-3 ベースライン補正時の入射角可変型絶対反射測定装置

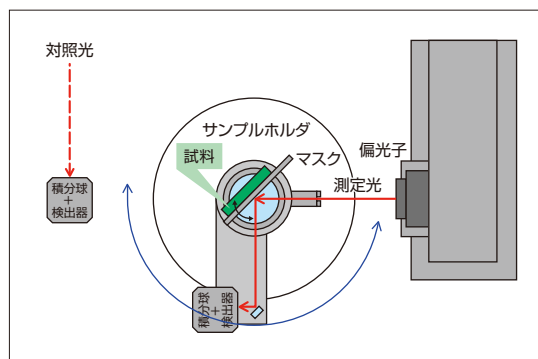


図1-4 試料測定時の入射角可変型絶対反射測定装置

入射角可変型の絶対反射測定装置は、試料ホルダと積分球（試料光検出器）の角度を同軸で個別に動かすことができるゴニオメータ方式を採用しています。この方式ではベースライン

補正を一度行えば、その後 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$ の範囲で入射角を 1° ステップで変えて試料の絶対反射率を測定することができます。

1-2. 絶対反射測定における留意点

A. 偏光

光は進行方向と垂直な面内で振動する電磁波です。太陽光のように面内で等方的な振動をしている光を非偏光（自然光）と呼びます。ある方向に偏っている光を偏光といいます。図1-5は偏光のイメージです。

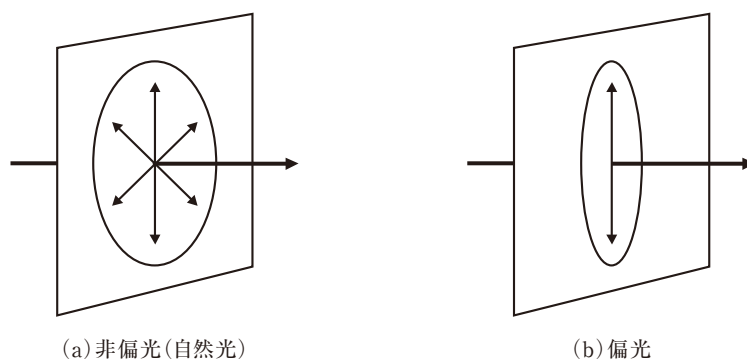


図1-5 非偏光と偏光

固体試料の絶対反射測定

絶対反射測定の場合、一般にS偏光とP偏光のそれぞれで反射率を検討します。光が物質に入射する時、入射光と反射光を含む面が入射面で、入射面に垂直に振動する光の成分をS偏光(垂直偏光)、入射面に

平行に振動する光の成分をP偏光(平行偏光)と呼びます。図1-6はS偏光、P偏光の概念図です。

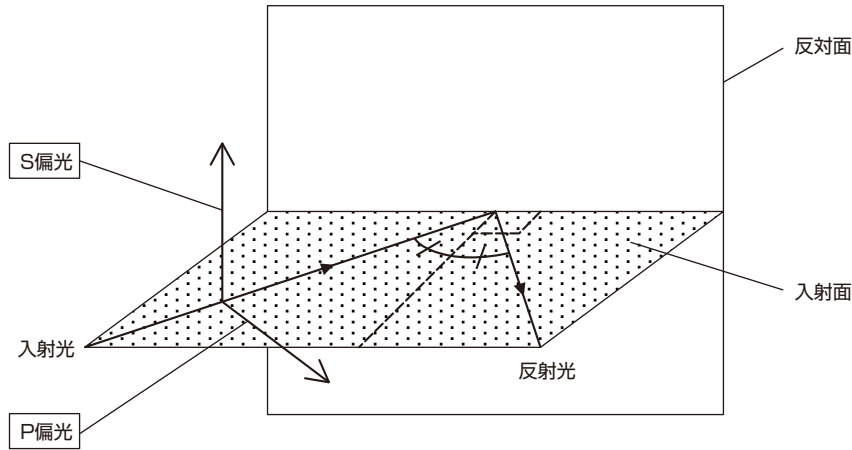


図1-6 S偏光とP偏光

B. 入射角と偏光子

図1-7は、アルミニウム、銅、ゲルマニウム、光学ガラスBK-7のS偏光とP偏光に対する絶対反射率の計算結果です。横軸が入射角、縦軸が絶対反射率です。それぞれの試料に対し、上側にS偏光の絶対反射率曲線を、下側にP偏光の絶対反射率曲線を示しています。

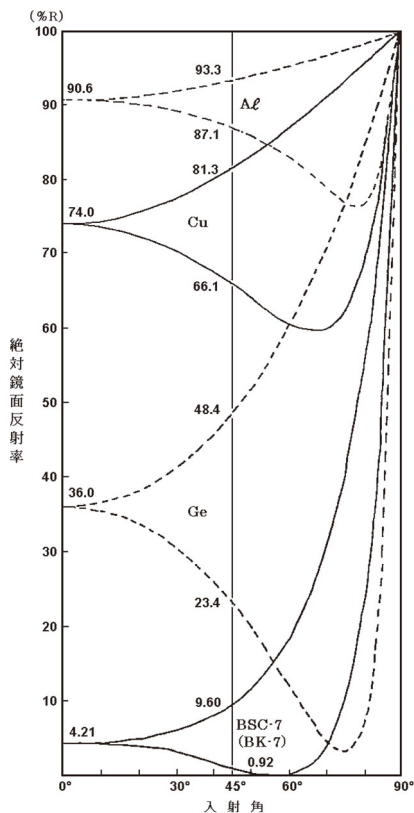


Table 1 各種物質の複素屈折率

	\bar{n}
Al	0.65+5i
Cu	0.617+2.62i
Ge	3.42+1.35i
BK-7	1.5168

CuとCeは
吉原邦夫「物理光学」より
Alは
共立出版「基礎物性図表」より
BK-7は
小原光学KKのカタログより
いずれも
波長 $\lambda=580\sim 590$ nm付近

図1-7 アルミニウム、銅、ゲルマニウム、光学ガラスBK-7の絶対反射率
(上側:S偏光での絶対反射率、下側:P偏光での絶対反射率)

入射角固定型の絶対反射測定装置には入射角5°、12°、30°、45°の4種類がありますが、図1-7から分かるように5°の場合はS偏光とP偏光の反射率はほぼ同じになります。入射角が大きい場合は、S偏光とP偏光で反射率が変わります。12°の場合は少し違いが見られ、30°、45°の場合は大きく異なります。

このため絶対反射測定装置には偏光子を取り付ける場所が設けられています。12°、30°、45°の入射角固定型の絶対反射測定装置の場合は偏光子を取り付けてS偏光とP偏光に分けて測定します。入射角可変型の絶対反射測定装置の場合も大きな入射角での測定を行うことが多いため、偏光子を取り付けて測定します。

C. 測定面

試料の測定面は鏡面かつ平面である必要があります。これは、測定面が鏡面でない場合、絶対反射では試料から検出器(積分球)まで距離が離れているため散乱光を拾うことができず、正しい絶対反射率が得られないためです。

D. 裏面の処理

例えば反射防止膜(AntiReflection/AR膜)などは、樹脂基板やガラス基板の片面にのみにコートされている場合があります。このような試料を裏面処理せずに測定すると、ARコートした側から入射した光が試料を透過して裏面で反射し、その裏面反射成分が反射率データに加わってしまうことになります。反射率に裏面反射成分を

含めないためには、次のような裏面処理を行ってください。

- ①裏面をテーパ面(すり面/散乱面)にする
- ②光が吸収されるように裏面を黒色処理する

このようにすることで裏面からの反射を抑えることができます。

E. 積分球

絶対反射測定で受光部として使用する積分球は図1-8のような透過形の積分球です。透過形積分球は積分球内で測定光が最初に当たる部分に開口部がないタイプです。この積分球を使用することでより正しい絶対反射率を得ることができます。透過形積分球の詳細に

関してはUV TALK LETTER Vol.12をご覧ください。なお、透過形積分球では、鏡面反射を含まない拡散反射測定や直線透過を含まない拡散透過測定を行うことはできません。

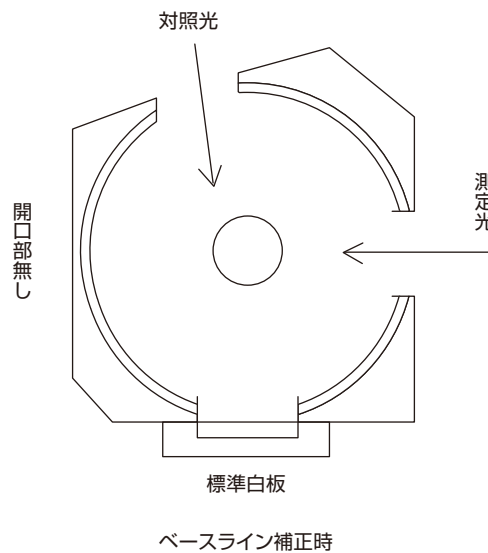


図1-8 透過形積分球

固体試料の絶対反射測定

2. 測定手順

入射角固定型と入射角可変型の絶対反射測定装置の測定手順を以下に示します。

入射角固定型の絶対反射測定装置

[入射角12°、30°、45°の場合]

1. 図2-1のように、偏光子の目盛りを0°に合わせてS偏光にし、絶対反射測定装置の二つのレバーを“100%T”の位置(ベースライン補正の位置)に設定します。ベースライン補正を行います。
2. 図2-2のように、絶対反射測定装置の二つのレバーを“MEASURE”の位置(試料測定時の位置)に移動します。
3. 試料を絶対反射測定装置の試料ホルダにセットし、測定を行います。
4. 全ての試料に対して、3.を行います。
5. 偏光子の目盛りを90°に合わせてP偏光にし、絶対反射測定装置の二つのレバーを“100%T”の位置に設定します。ベースライン補正を行います。
6. 図2-2のように、絶対反射測定装置の二つのレバーを“MEASURE”の位置に移動します。
7. 試料を絶対反射測定装置の試料ホルダにセットし、測定を行います。
8. 全ての試料に対して、7.を行います。

[入射角5°の場合]

1. 絶対反射測定装置の二つのレバーを“100%T”の位置に設定します。ベースライン補正を行います。
2. 絶対反射測定装置の二つのレバーを“MEASURE”の位置に移動します。
3. 試料を絶対反射測定装置の試料ホルダにセットして測定を行います。
4. 全ての試料に対して、3.を行います。

(注記)入射角5°の絶対反射測定装置では偏光子が不要であること以外は他の入射角の場合と同じであるため、図は省略しました。

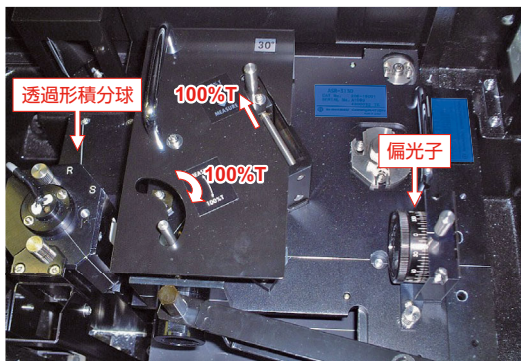


図2-1 入射角30°の絶対反射測定装置の場合のベースライン補正時
(入射角12°と45°の絶対反射測定装置の場合も同じ設定)

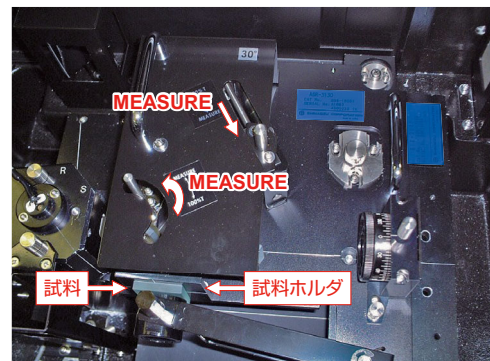


図2-2 入射角30°の絶対反射測定装置の場合の試料測定時

入射角可変型の絶対反射測定装置

1. 図2-3のように、偏光子の目盛りを0°に合わせてS偏光にし、積分球(検出器)をベースライン補正の位置に設定します。ベースライン補正を行います。
2. 図2-4のように、試料を試料ホルダにセットします。
3. 試料ホルダを測定したい入射角に合わせます。積分球を試料からの鏡面反射光を受ける位置に移動し固定して測定を行います。
4. 測定したい全ての入射角で、3.の操作を行います。
5. 全ての試料に対して2.~4.を行います。
6. 偏光子の目盛りを90°に合わせてP偏光にし、積分球をベースライン補正の位置に設定します。ベースライン補正を行います。
7. 試料を試料ホルダにセットします。
8. 試料ホルダを測定したい入射角に合わせます。積分球を試料からの鏡面反射光を受ける位置に移動し固定して測定を行います。
9. 測定したい全ての入射角で、8.の操作を実行します。
10. 全ての試料に対して7.~9.を行います。

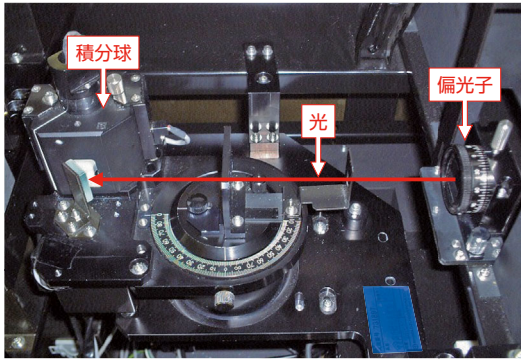


図2-3 入射角可変型絶対反射測定装置のベースライン補正時

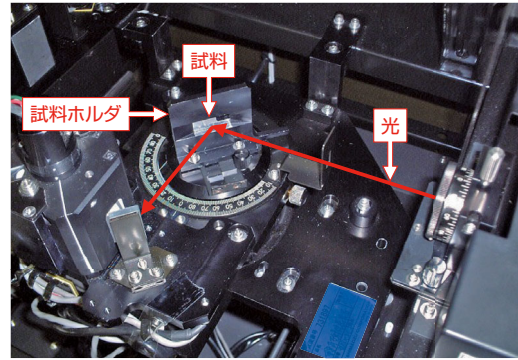


図2-4 入射角可変型絶対反射測定装置の試料測定時

3. 測定例

入射角可変型の絶対反射測定装置を用いて、5°、12°、20°、45°、60°の入射角で鏡面仕上げのシリコンウエハの絶対反射率を測定しました。図3-1が5°、20°、45°、60°の入射角で測定した絶対反射スペクトル、図3-2が5°、12°の入射角で測定した絶対反射スペクトルです。入射角が大きくなるにつれてS偏光の反射率が増加

し、P偏光の反射率が減少する様子が分かります。図3-1から、入射角5°ではS偏光とP偏光の反射率はほぼ一致していることが分かります。一方、図3-2が入射角12°の測定結果では、S偏光とP偏光の反射率は約1.5%の差があり、入射角10°付近で測定する場合には測定目的や求める精度に応じて偏光子を用品ます。

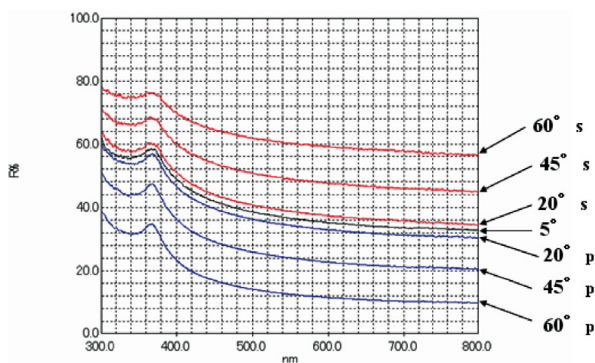


図3-1 入射角5°、20°、45°、60°で測定したシリコンウエハの絶対反射スペクトル

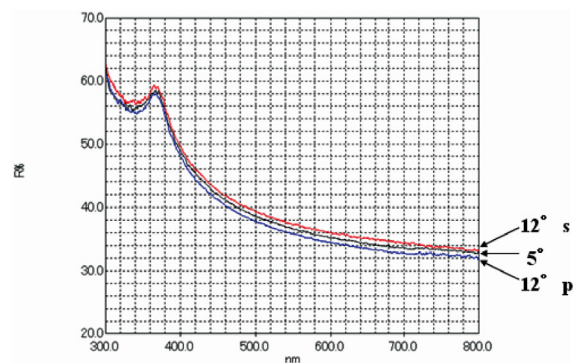


図3-2 入射角5°、12°で測定したシリコンウエハの絶対反射スペクトル

4. まとめ

今回は、絶対反射測定の原理、測定方法、留意点を説明しました。光学材料や電子基板の反射率を求める場合、絶対反射測定がよく行われます。絶対反射測定は試料の絶対的な反射率を求めることができる有用な方法ですが、今回述べたように多くの注意点があります。とくに

表面が鏡面でない試料に対し絶対反射測定を行った場合は、正しい絶対反射率が得られません。絶対反射測定を実施される際に、この解説を役立てていただければ幸いです。

UVカット衣料の紫外線防止指数UPF値

衣料の紫外線防止を示す指標にUPF値があります。このUPF値は紫外可視分光光度計および積分球を用いて透過測定し、計算式に則って算出します。測定方法や計算式は国によって異なり複雑な計算を要するものもあります。ここでは測定方法や計算式、UPF値が簡単に算出できるソフトウェア『UPFエクセルマクロ』を開発したので紹介します。

1. 紫外線防止指数UPFの分析条件

UPF値は衣類の紫外線防止指数であり、「どのくらい日焼けを防ぐのか」を示した値で、数字が大きいほど紫外線の防止効果が高いことを示します。

対象波長は280～400 nm(または290～400 nm)で、315～400 nmをUV-A波、280～315 nm(または290～315 nm)を

UV-B波とし、それぞれ単独でのUPF値を算出する方法もあります。ドイツ/イギリス、アメリカ、オーストラリア/ニュージーランドなど、各国の分析条件を見てみますと、Table 1に示すようにそれぞれ条件が異なります。

Table 1 ドイツ/イギリス、アメリカ、オーストラリア/ニュージーランドの分析条件(抜粋)

(Test Methods of Germany/British, America, and Australia/New Zealand)

	ドイツ/イギリス DIN EN13758-1 BS EN135758-1	アメリカ AATCC 183	オーストラリア/ニュージーランド AS/NZS 4399
測定波長範囲	290～400 nm	280～400 nm	290～400 nm
サンプリングピッチ	1 nm	2 nm	5 nm
計算値	UPF(290～400 nm)	UPF(280～400 nm)	UPF(290～400 nm)
	UVA(315～400 nm)	UVA(315～400 nm)	UVA(315～400 nm)
	UVB(290～315 nm)	UVB(280～315 nm)	UVB(290～315 nm)

2. 紫外線防止指数UPFの計算式

ドイツ/イギリス、アメリカ、オーストラリア/ニュージーランド各国のUVA、UVB、および、UPFの計算式をTable2に示します。UVAに関しては315～400 nm、UVBに関しては280～315 nm(または

290～315 nm)の波長範囲での計算値となります。

ただし、表中の各記号は下記の通りであり、 E_{λ} 、 S_{λ} および $\epsilon(\lambda)$ に関しては各公定法に記載されている値を参照ください。

Table 2 各国の計算式

Calculation Formula for UPF, UVA and UVB

	ドイツ/イギリス DIN EN13758-1 BS EN13758-1	アメリカ AATCC 183	オーストラリア/ニュージーランド AS/NZS 4399
UVA	$\frac{1}{86} \sum_{\lambda=315}^{\lambda=400} T_i(\lambda)$	$\frac{\sum_{315 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{315 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} \Delta\lambda}$	$\frac{T_{315} + T_{320} + T_{325} + \dots + T_{395} + T_{400}}{18}$
UVB	$\frac{1}{26} \sum_{\lambda=290}^{\lambda=315} T_i(\lambda)$	$\frac{\sum_{280 \text{ nm}}^{315 \text{ nm}} T_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280 \text{ nm}}^{315 \text{ nm}} \Delta\lambda}$	$\frac{T_{290} + T_{295} + T_{300} + T_{305} + T_{310} + T_{315}}{6}$
UPF	$\frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) \epsilon(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) T(\lambda) \epsilon(\lambda) \Delta\lambda}$	$\frac{\sum_{280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda}$	$\frac{E_{\text{eff}}}{E'} = \frac{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{280}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda}$

E_{λ} :各波長における红斑分光係数
T :各波長での透過率

S_{λ} および $\epsilon(\lambda)$:各波長における太陽分光放射照度
 $\Delta\lambda$:測定波長間隔

3. UVカット処理された衣服、帽子、ショール、傘布とそのスペクトル

島津紫外可視分光光度計UV-2600および積分球ISR-2600Plusを用いて、図1に示すように試料をセットし、市販のUVカット処理された衣服の白い部分、衣服の黒い部分、帽子、ショール、傘布のスペクトルを測定しました。分析条件をTable 3に、得られた透過スペクトルを図2に示します。

図2に示すように、UVカット処理された衣服の白い部分、衣服の黒い部分、帽子、ショール、傘布の透過スペクトルを測定しました。分析条件をTable 3に、得られた透過スペクトルを図2に示します。

Table 3 分析条件

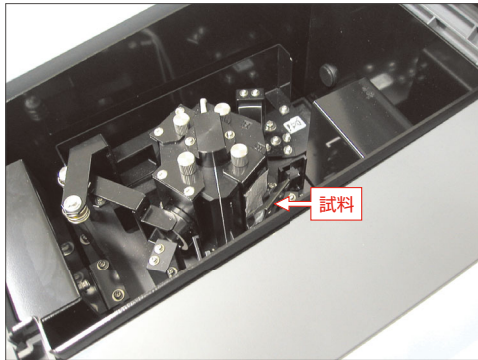


図1 積分球ISR-2600Plusに試料をセットした状態

使用装置	島津紫外可視分光光度計 UV-2600 積分球ISR-2600Plus
測定波長範囲	280~400 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

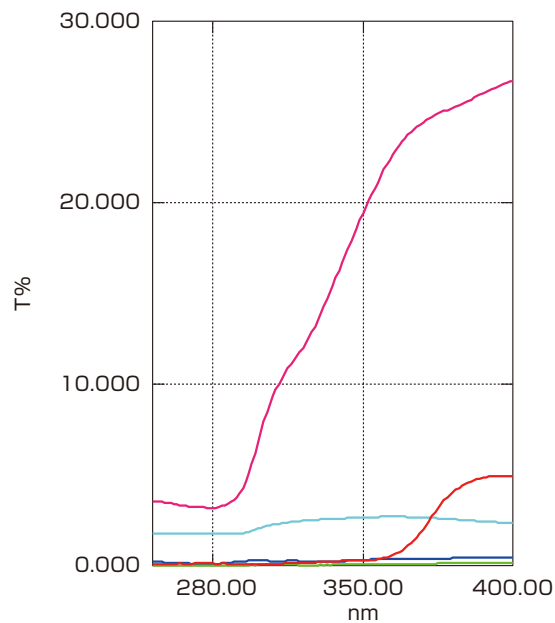


図2 UVカットされた衣服の白い部分、黒い部分、帽子、ショール、傘布の透過スペクトル
(ピンク:衣服の白い部分、水色:衣服の黒い部分、赤:傘布、青:ショール、緑:帽子)

4. UPFエクセルマクロとその計算結果

UPFエクセルマクロは、島津紫外可視分光光度計で取得したデータを、CSVデータに変換後、選択した公定法に準じて計算し、UPF値を瞬時に算出させるソフトウェアです。

公定法はドイツ/イギリスのEN13578-1、アメリカのAATCC183、オーストラリア/ニュージーランドのAS/NZ 4399の3種類の中から選べます。公定法および測定スペクトルを選択し、計算を実行させると、図3に示すような結果が得られます。UPF値以外に、UVA値、

UVB値および280~400 nmの透過スペクトルも同時に表示されます。タイトルやコメント欄はユーザーが自由に編集できるようになっています。

今回測定した各試料の各規格に従った測定結果をTable 4に示します。UVカット処理された衣服の黒い部分、帽子、ショール、傘布に関しては、UPF値は50以上となっており、ほとんど紫外線を透過していないことがわかります。

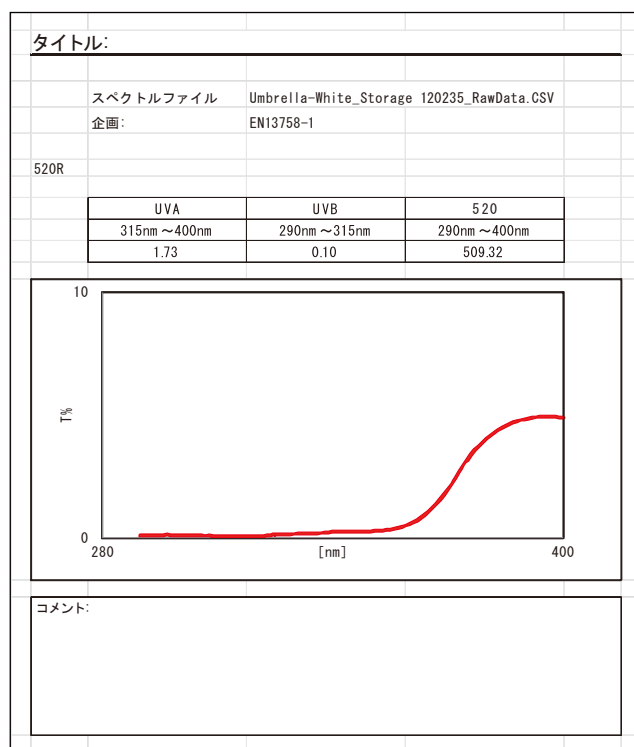


図3 UPF計算結果表示画面

Table 4 UVカット処理された衣類のUPF値

	ドイツ/イギリス DIN EN13758-1 BS EN13758-1	アメリカ AATCC 183	オーストラリア/ニュージーランド AS/NZS 4399
UVカット衣服の白色部分	16.2	15.3	19.0
UVカット衣服の黒色部分	UPF>50 (51.7)	50+ (51.0)	50+ (3202)
UVカット帽子	UPF>50 (2896)	50+ (2932)	50+ (3202)
UVカットショール	UPF>50 (490)	50+ (489)	50+ (437)
UVカット傘布	UPF>50 (509)	50+ (516)	50+ (899)

5. まとめ

『UVカット』と表示されているものでも、紫外可視分光光度計で測定するとそれぞれのスペクトルが異なり、紫外線防止指数も異なることがわかりました。また、計算式の違いにより、同じスペクトルでも規格によって異なったUPF値が得られることもわかりました。

特別な計算ソフトウェアを使うことなく、各規格に従ってUPF値を

算出するには、かなりの時間と労力を有する煩雑な作業となります。しかし、今回紹介したUPFエクセルマクロソフトウェアを利用すると、瞬時に結果が得られます。

なお、各公定法に準じて測定される場合は原本を確認されることをお勧めします。

参考文献

- ・DIN EN13758-1
Textile Solar UV protective properties -
Part 1: Method of test for apparel fabric (includes Amendment A1:2006)
English version of DIN EN 13758-1:2007-03

- ・BS EN 13758-1
BRITISH STANDARD
Textiles - Solar UV protective properties -
Part 1: Method of test for apparel fabrics

- ・AATCC Test Method 183-2010
Transmittance or Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics

- ・Australian/New Zealand Standard
Sun Protective clothing - Evaluation and classification

- ・島津アプリケーションニュース A450、A472

Q

薄いフィルムを2つの分光光度計で透過スペクトル測定したのですがデータが違いました。なぜでしょうか？

A

フィルムなどの試料を2つの分光光度計で透過スペクトル測定した場合に全く同じ試料であるにもかかわらず透過スペクトルが異なることがあります。原因としては以下のことが考えられます。

① 試料が透明な場合

試料が透明な場合、標準試料室での測定や積分球付属装置を用いた場合でもデータが異なることはほとんどありません。しかし、厚さが数十 μm 程度の

薄いフィルムの場合、スリット幅などの測定条件の設定が異なれば、干渉縞の振幅の大きさに差が見られることがあります。

A 「スリット幅の設定を確認しましょう。」

② 試料が透明でない場合

試料が透明でなく、曇っている場合には、装置の機種や構成によってデータが異なることがあります。よくある2つの例を紹介します。

a. 標準試料室を使用しているが分光光度計の機種が異なる場合

分光光度計の機種が異なる場合、標準試料室の試料設置位置と検出器の距離が大きく異なることがあります。

試料が透明でなく、曇っているような場合、図1に示すように試料を光が透過した際に曇りの程度に応じて拡散透過光が生じます。拡散透過光は試料設置位置と検出器の距離によって検出される拡散透過光量が変わり

ます。試料と検出器が近い場合にはより多くの拡散透過光が、試料と検出器が遠い場合にはごく一部の拡散透過光が検出され、データに差が生じます。このような場合、積分球付属装置を用いれば、全部の拡散透過光が検出されますので分光光度計の機種が異なる場合でもデータに差がなくなります。

A 「できれば同一機種を使いましょう。同一機種がない場合は積分球付属装置を使いましょう。」

b. 同一機種を使用しているが付属品が異なる場合

同一の機種を用いている場合でも使用している付属品が異なるとデータが異なることがあります。例えば一方が標準試料室にフィルムホルダを設置して測定し、もう一方

が積分球付属装置を設置して測定すると、積分球付属装置を用いた装置の透過率データが高くなります。

A 「同じ付属品を使いましょう。」

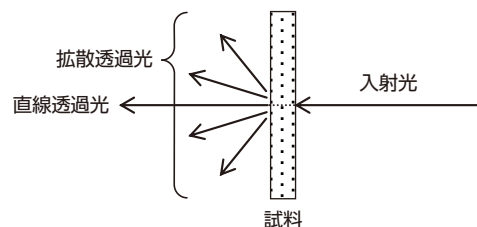


図1 試料を透過した透過光の模式図