

赤外顕微鏡と IR イメージング

1 はじめに

赤外顕微鏡は 1953 年に V. J. Coates が直径 20 μm の単繊維の赤外 (IR) スペクトルを取得したことが始まりである¹⁾。1980 年代には、固体中の異物や微小部の定性分析のツールとして急速にその需要が高まった。最近ではアレイ検出器を赤外顕微鏡に組み込んだ二次元の化学情報を取得する FTIR イメージング (IR イメージング) 法が固体表面のキャラクタリゼーションの研究に幅広く利用されている^{2)~4)}。さらに、IR イメージングは需要の拡大に伴って、IR の波長限界を超えた空間分解能を有する ATR (attenuated total reflection) イメージングが市販されるようになった。

本稿では、赤外顕微鏡や IR イメージングの簡単な測定原理と得られる情報について記すとともに、最先端技術である ATR イメージングの画像処理能力を紹介する。

2 赤外顕微鏡

赤外顕微鏡の光学系は、大きく分けると、図 1 に示すようなカセグレンによる集光、アパーチャーによる測定視野のマスク、MCT 検出器による IR 光の検出で構成されている。赤外顕微鏡ではカセグレンを用いているため、最高空間分解能 Δd は下式 (1)、(2) で示される。

$$\Delta d = \alpha \lambda / 2NA \dots\dots\dots (1)$$

λ は波長、 NA は対物レンズ (カセグレン) の開口数、 α は斜入射光の寄与係数 (1.22 が使用される) である。また、 NA は $n \sin \theta$ である。 n はカセグレンとサンプル間の屈折率、 θ は光軸に対する最外角である。 θ は装置によって異なる。 $NA=0.6$ 、 $\alpha=1.22$ とした場合、

$$\Delta d = 1.02 \lambda \dots\dots\dots (2)$$

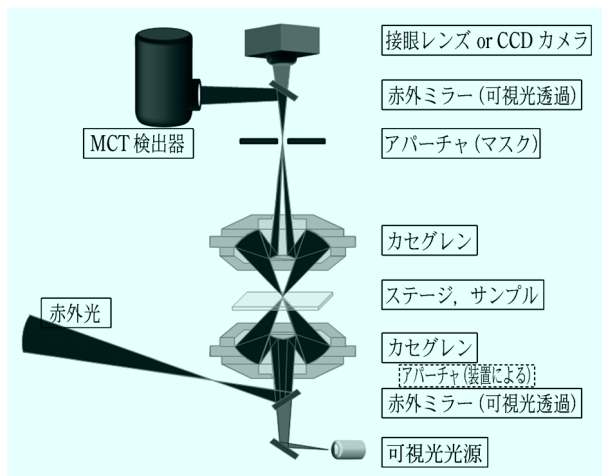


図 1 赤外顕微鏡の光学系模式図

となり、空間分解能 Δd は波長とほぼ同じになる。したがって、赤外顕微鏡は約 10 μm の微小部を測定できることになる。

3 IR イメージング

IR イメージングは赤外顕微鏡の光学系にアレイ検出器を搭載している。アレイ検出器は複数の検出素子を搭載している。そのため、赤外顕微鏡が 1 回の測定で一つの IR スペクトルを得るのに対して、IR イメージングは 1 回の測定で搭載している検出素子の数だけの IR スペクトルを取得することができる。

市販の IR イメージングシステムには 2 種類の方式がある。その 2 種類の大きな違いは使用している検出器にある。一つは複数の検出素子を 1 列に配列した一次元アレイ (リニアアレイ) 検出器、他方はデジタルカメラのように二次元平面に検出素子を配列した二次元アレイ (focal-plane array; FPA) 検出器を用いている。

リニアアレイは自動ステージを利用して、1 列ずつ順次測定を繰り返し、広範囲の測定を行う。測定面積の自由度が高い方式である。一度の測定で 10 万を越えるスペクトルを取得することもできる。一方、FPA は検出素子の数に応じた二次元情報を瞬時に取得する。測定はリニアアレイに比べて速いが、素子数に限りがあるため、一度に測定できる面積は限られる。現在市販されている装置の多くはリニアアレイ検出器を採用している。以下ではリニアアレイ検出器を用いた例について説明する。

IR イメージングデータは、図 2 に模式的に示したような化学情報 (IR スペクトル情報) に基づいた二次元

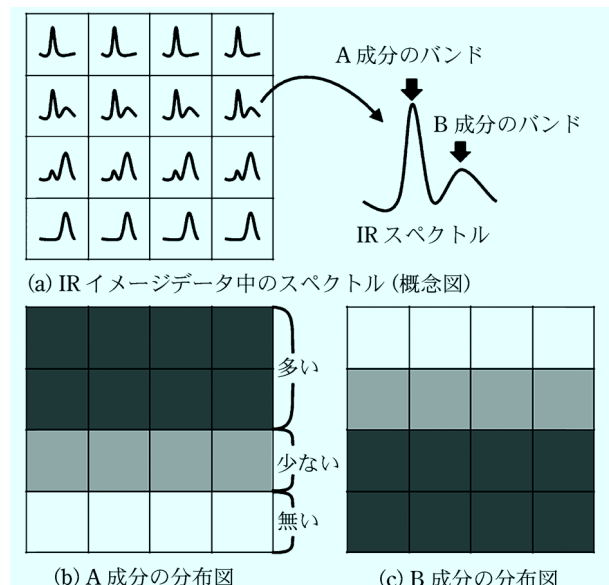


図 2 IR イメージデータの例

分布を瞬時に供給する。

赤外顕微鏡下で可視画像を観察したのち、IR イメージング測定範囲を決定する。測定範囲を数 μm あるいは数十 μm ごとのピクセルに分割して走査すると、ピクセルごとに IR スペクトルが格納される（市販装置の透過あるいは反射測定における最小ピクセルサイズは $6.25 \mu\text{m}$ ）。図 2(a)には概念を示しているが、実際には疑似カラーなどのように色分して表示される。これが IR イメージングデータとなる。最終的に、イメージングデータ中に格納されたスペクトルを解析し、図 2(b), (c) のような成分ごとの分布（ケミカルイメージ）を表示する方法が IR イメージング法である。

IR イメージングには他の解析法も適用することができる。それは多変量解析法である。IR イメージングデータには多数のスペクトル（変数）が存在するため、主成分分析 (PCA) などが使用でき、PCA を用いれば、自動的に成分分布を示すことやノイズ除去を行える。

4 ATR イメージング

ATR 法は前処理をほとんど必要としない手法の一つとして利用されている。

ATR イメージングは透過法でも反射法でも測定できないようなサンプルに対して有効である。また、それだけではなく、空間分解能も飛躍的に向上している。

多くの場合、ATR イメージングには Ge クリスタルが利用される。中赤外波長における Ge の屈折率 n は約 4.0 である。これを式(1)に代入すると、空間分解能は透過/反射法よりも 4 倍向上することがわかる。実際の ATR イメージング測定における空間分解能は約 $3 \mu\text{m}$ を示す。

図 3 には、ATR イメージングの測定例として、積層フィルム断面のケミカルイメージングデータを示した。この図にはスペクトルが 1000 個格納されている。個々のスペクトルを自動的に認識して識別する多変量解析 PCA によって各層の成分を自動検出した。図 3 では検出された六つの成分を重ね書きしている。図 4 にそれぞれの成分分布を示す。次に各層の成分を同定するためにスペクトル解析を行った。成分 1 は包埋樹脂層である。成分 2 と 3 は積層フィルムの主成分であり、それぞれポリエチレン (PE) とポリアミド樹脂 (PA) の層であった。PE と PA に挟まれた成分 4 には厚み $6 \mu\text{m}$ の中間層が検出された。この中間層はオレフィン系の接着層であるとみられた。積層フィルムの最外層には成分 5 と 6 が検出され、それぞれエステル系ポリマーと水酸基を有するエチレンビニルアルコールと予想されるわずか $3 \mu\text{m}$ 程度の層が検出されていた。このように高い空間分解能を持つ ATR イメージングは薄層を有する積層フィルムであってもその構造を明確にすることができる。

5 まとめ

赤外顕微鏡から進化した IR イメージングは化学情報に基づいた二次元分布を画像として示し、これまでの赤外顕微鏡以上の情報を提供する。

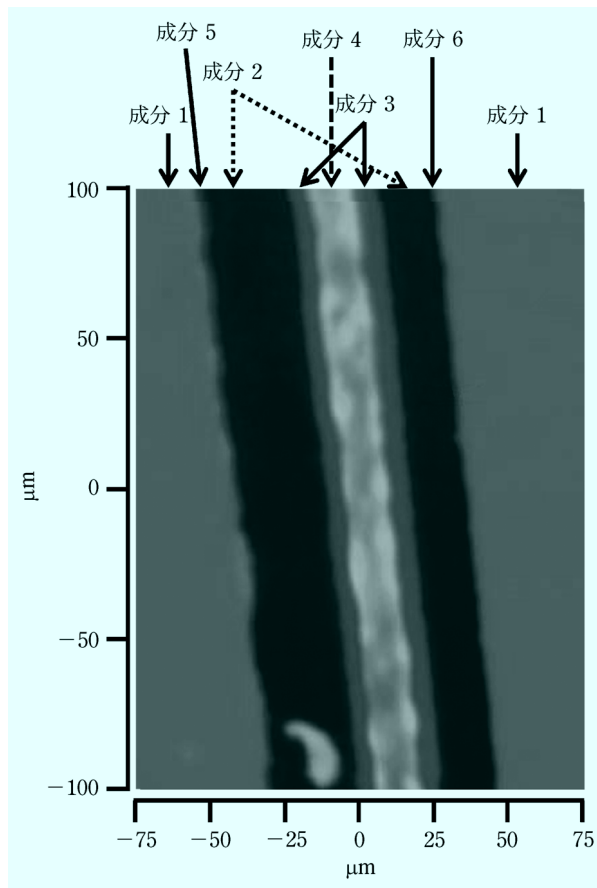


図 3 積層フィルム断面の ATR イメージング測定例

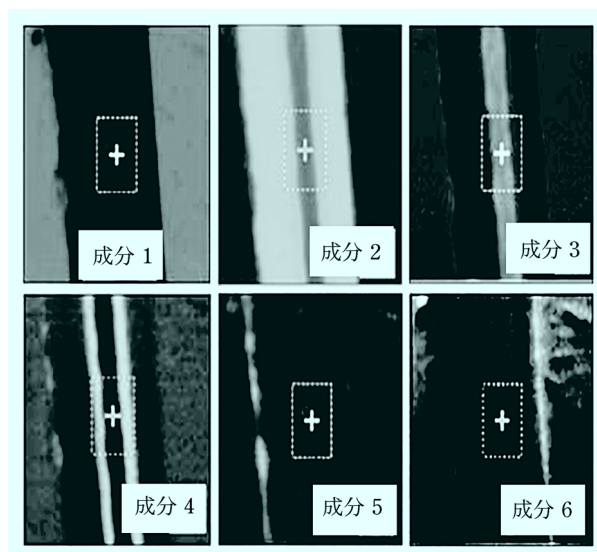


図 4 各層成分の分布

文 献

- 1) V. J. Coates, A. Offner, E. H. Seigler : *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 984 (1953).
- 2) S. Šašić, Y. Ozaki (Ed.) : “*Raman, Infrared and Near-Infrared Chemical Imaging*”, (2010), (John Wiley & Sons Inc.)
- 3) 大西晃宏 : *Polyfile*, **44**, No. 524, 32 (2007).
- 4) 西岡利勝, 寺前紀夫編 : “*実用分光法シリーズ 顕微赤外分光法*”, (2003), (アイピーシー).

〔㈱パーキンエルマージャパン 大西晃宏〕