



ORIST

Technical Sheet

No. 20-03

テラヘルツ分光システム

キーワード：テラヘルツ、時間領域、複素屈折率、複素誘電率

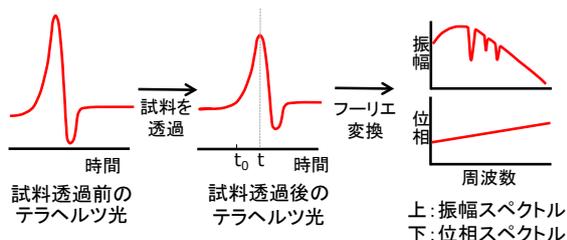
はじめに

テラヘルツ (THz) 光は、周波数 0.1 THz～10 THz 程度 (波長 0.03 mm～3 mm 程度) の光を指し、中赤外光と電波の間の電磁波に相当します。この周波数では、巨大分子の振動、分子間の振動や相互作用、結晶の格子振動および自由電子の運動などによる吸収が観測されます。これまでは適当な光源および検出器がなかったため、分光学的には未踏周波数と呼ばれ、分光分析への利用は進んでいませんでした。しかし、近年、分光装置に適した光源および検出器が開発され、高感度で比較的安価なテラヘルツ分光装置が市販されるようになりました。

テラヘルツ分光システムは、テラヘルツ光を用いた時間領域分光測定が可能な分析装置です。本シートでは、テラヘルツ時間領域分光法の原理およびテラヘルツ分光システムの概要と測定例について紹介します。

テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

試料にパルス状のテラヘルツ光を照射すると、試料中の各成分と相互作用を起こしながら、試料中を透過します。この透過光をフーリエ変換すると、振幅スペクトルに加え、位相スペクトルも得られます (図 1)。つまり、パルス状の光を用いることで、透過したテラヘルツ光の振幅 (強度) と位相に関する情報が同時に取得できます。これが、THz-TDS が「時間領域」と呼ばれる所以であり、他の分光分析 (赤外分光分析、紫外可視分光分析など) とは大きく異なる特長です。この振幅スペクトルと位相スペクトルより、物質の複素誘電率*や複素屈折率**を検出できます。



t₀: 参照試料を透過した際の検出器への到達時間
t: 測定試料を透過した際の検出器への到達時間

図 1 THz-TDS 測定の流れ

*複素誘電率: 電気伝導などによる損失を含んだ誘電率
**複素屈折率: 吸光性を有する物質にまで拡張した屈折率

テラヘルツ分光システムの概要

本装置の主な仕様は下記のとおりです。

[装置]	日邦プレジジョン株式会社製 Tera Prospector
[走査方式]	光路長遅延方式
[測定範囲]	0.1 THz～4.0 THz (カットオフ周波数)
[周波数分解]	0.006 THz 以下
[ダイナミックレンジ]	5 桁以上
[S/N 比]	2500 以上
[測定モード]	透過、反射、透過偏光
[オプション]	温調コントロール (室温+10℃～300℃)
[測定試料状態]	液体、固体
[必要試料サイズ]	φ 5 mm 以上



図 2 装置の外観

本装置は、光源部、光路遅延部、試料設置部、検出部およびフェムト秒パルスレーザーから構成されています。

[光源部]	光伝導アンテナ素子
[光路遅延部]	時間遅延ステージ
[試料設置部]	200 (W) × 360 (D) × 200 (H) mm ³ 乾燥空気による水蒸気除去が可能
[検出部]	光伝導アンテナ素子
[フェムト秒パルスレーザー]	中心波長 780 nm 付近 パルス幅 100 fs 以下 繰り返し 50±2 MHz

測定モード

本システムでは、透過、反射および透過偏光の3モードの測定が可能です。

透過測定

固定した試料にテラヘルツ光を照射し、透過光を測定します。

・固体試料の場合

試料形状としては、ある程度平滑な表面および裏面を有するシート状またはフィルム状が望まれます。また、試料室に入り、試料ホルダーに固定できる程度の重量であれば、厚さは1 cmまで、A5版程度の大きさまで測定可能です。

・液体試料の場合

溶液セルに注入して測定します。弊所所有の液体セルは、石英製窓材2枚の間にスペーサーとともに挟み込むことで、試料を液膜状態にできます。この液体セルを用いれば、試料を厚さ50 μm ~200 μm の液膜として測定できます。

・粉体試料の場合

そのままでは試料を保持できず、散乱光が測定を妨げることから、加圧器を用いて錠剤(ペレット)に成形して測定します。試料のみで成形できない場合や試料の吸収係数が大きい場合は、希釈剤を加えます。希釈剤には、テラヘルツ光の吸収が小さい高密度ポリエチレン粉末などがよく用いられます。

反射測定

試料が厚く、透過光量が低い固体試料などは、反射測定を行います。本システムでは、リファレンス(金蒸着ミラー)を用いた相対鏡面反射となります。測定面はある程度平滑であることが望まれます。また、試料ホルダーに固定できる程度の重量であれば、厚さは数 cmまで、50 \times 50 mm²程度の大きさまで測定可能です。

透過偏光測定

試料の偏光特性の評価には、偏光子を用いた透過偏光測定を行います。測定用の偏光ユニットは、試料への入射光および検出光がそれぞれ水平な偏光成分のみとなるように設計されており、試料を回転することで任意の角度での偏光測定が可能です。

テラヘルツ分光システムで得られる情報

テラヘルツ光に対応するエネルギーには、巨大分子の振動(ねじれ振動、伸縮振動および変角振動)、分子全体の運動(回転および分子間振動)、ファンデルワールス力や水素結合などの分子間相互作用で見られる弱い結合、結晶の格子振動などがあります。そのため、THz-TDSではこれらに由来

する情報を得ることができます。

測定対象は高分子材料(プラスチック、ゴムなど)、医薬品・化学薬品、生体物質(タンパク質、アミノ酸、糖など)、セラミックスおよび半導体など多岐に渡ります。例えば、高分子材料では、分子間相互作用や分子配向性、結晶化度および相転移などに関する情報が得られます。また、セラミックスについては、結晶多形、含水率および誘電率を評価できます。半導体では、キャリアのプラズマ振動がテラヘルツ領域に現れることから、キャリア密度および電気伝導度などが、また、不純物由来の吸収もこの領域で見られることから、その種類や量の評価も可能です。

測定例

引張試験後のポリカーボネート板(厚さ3 mm)の破断箇所近傍と未試験サンプルの同等部分について、テラヘルツ透過偏光測定を行い、両者のスペクトルを比較しました(図3)。試料は、引張方向が偏光に対し、垂直になるよう設置しました。図3より、未試験サンプルに比べ、引張試験後の破断近傍では、吸光係数(光路1 cmあたりの吸光度)が増加していることがわかります。引張試験時にひずみ加わることで、ポリカーボネートの配向状態に変化が生じたために、吸光係数が増加したと考えられます。この結果から、本システムを用いたポリカーボネート成形品の品質管理への応用展開が期待できます。

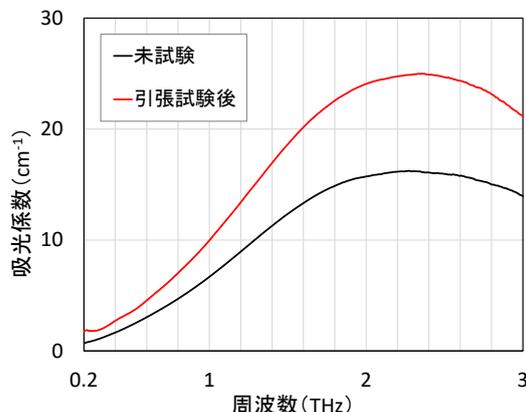


図3 ポリカーボネートのテラヘルツ透過偏光スペクトル

おわりに

THz-TDSは、同様の光を用いた分析法であるFT-IRやラマン分光分析に比べ、まだまだ開発途上の分析方法です。しかしながら、透過性の高い光を利用するため、非破壊で様々な材料の評価に応用できる可能性を秘めています。ご興味がありましたら、どうぞお気軽にお問い合わせください。

発行日 2020年5月20日

作成者 高分子機能材料研究部 生活環境材料研究室 日置 亜也子

Phone: 0725-51-2675 E-mail: hioki@tri-osaka.jp