

Reprinted from  
JOURNAL OF  
the Japan Society of Colour Material

Vol. 86, No. 6, pp. 225~230  
JUN. 2013

---

色 材 別 刷

第 86 卷 第 6 号

225~230ページ

平成 25 年 6 月

---

## ナノスケール熱分析法

浦山憲雄\*

\* (株)日本サーマル・コンサルティング 東京都新宿区西新宿1-5-11新宿三葉ビル5F (〒160-0023)

# 最新表面科学講座 (第 X 講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 86 [6], 225-230 (2013)

## ナノスケール熱分析法

浦山 憲雄<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>(株)日本サーマル・コンサルティング 東京都新宿区西新宿1-5-11 新宿三葉ビル 5F (〒160-0023)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: n-urayama@thermconsult.co.jp

(2012年10月29日受付; 2013年1月28日受理)

### 要 旨

近年の熱分析法や赤外分光分析法の発展は目を見張るものがあるが、分解能となると未だマイクロメートルオーダーが限界である。最近研究開発が進んでいる各種材料にはナノメートルスケールでの分析評価が必要とされ、その評価を行うための必要条件として測定装置には高感度と極微小部測定機能が要求される。

ここでは、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM)), 熱プローブ (Thermal Probe) およびチューナブルパルスレーザー等の最新技術を利用して100 nm領域における物質の局所分析を可能にする熱分析/粘弾性特性分析/赤外分光分析法について述べる。

キーワード: 原子間力顕微鏡, 熱分析, 赤外分光分析, 粘弾性分析

### 1. はじめに

近年の熱分析法や赤外分光分析法の発展は目を見張るものがあるが、分解能となると未だマイクロメートルオーダーが限界である。熱分析装置の場合は最低でも mg オーダーの試料を必要とし、赤外分光分析やラマン分光分析では分解能が5~10 μm程度である。最近の材料研究開発は急速な進展が見られており、材料や評価対象物のサイズが1 μm以下はごく普通のこととなっている。このような材料分析が要求される今日ではあるが、これまでの装置ではそれを満足することができない状況である。その分析を行うための必要条件として測定装置には高感度と極微小領域における測定機能が要求される。

ここでは原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM)), 熱プローブ (Thermal Probe) およびチューナブルパルスレーザー等の最新技術を組み合わせて100 nm以下領域における物質の局所分析を可能にする熱分析/赤外分光分析法について述べる。

### 2. 測定原理と装置

#### 2.1 ナノスケール熱分析 (AFM-TA/nano-TA)

試料はサンプルステージ (直径10 mm) に固定された状態で測定されるが、初めに光学顕微鏡またはAFMスキャンでの表面観察から熱分析箇所を特定する。このときの試料の大きさは直径10 mm以下ならピンセットで取り扱える大きさ (1 mm程度) までが適当で、高さは5 mm以下から200 nm程度までがよい。

光学顕微鏡では瞬時に試料の視野が観察され測定目標物が即座に決められるが、観察可能測定物の大きさが10 μm程度と大き

い。それに対しAFM観察は試料スキャンに要する時間を必要とするが、ナノメートルサイズの測定物を見つけることが可能である。AFMスキャンには2種のモードがあり、一つはコンタクトモード、ほかはタッピングモードである。コンタクトモードはプローブが常に試料表面に接触しており、試料表面を引きずって走査して測定する方法である。一方タッピングモードの場合はプローブが試料表面を叩きながら走査して測定する方法で、コンタクトモード測定より鮮明な像が得られる。AFMで得られる像はコンタクトモードでは高さ像 (凹凸像) とその微分値であるディフレクション像で、タッピングモードでは高さ像 (凹凸像) と位相を示すフェーズ像である。測定目的箇所が見つければ、その箇所に熱プローブ (サーマルプローブ) を接触させ、その状態でサーマルプローブに一定速度で電圧を与え、それにともないサーマルプローブの先端が一定昇温速度で加熱する。

サーマルプローブの昇温によりプローブと接触している試料部分も加熱され、その局所で熱膨張、収縮、軟化等の現象が生じ、プローブのZ方向に変位が生じる。サーマルプローブにはレーザー光が照射されており、その反射光がフォトディテクターに入り光の量を検出している。

プローブのZ方向が変化すれば光の反射角度が変わり、フォトディテクターに入る光の量が変化する。この光量変化がプローブの変位量としてあらわされる。プローブの先端径は20~30 nmであるが、加熱により試料上で熱拡散が生じるため実際に熱が伝わっている範囲はプローブ先端を中心に50~100 nm程度になる。

昇温速度は通常の熱分析と異なり高速昇温 (1~10,000 °C/秒) で行うため、短時間で多くの情報が得られる。とくに転移温度マッピング測定の場合、多点測定となるために高速昇温は有効となる。その概要を図-1に示す。

図-1に示されているようにサーマルプローブは試料への接触、昇温開始そして昇温による試料の膨張/軟化検出が連続して実施され、温度に対するプローブ変位 (ディフレクション) がデ

[氏名] うらやま のりお

[現職] (株)日本サーマル・コンサルティング

[経歴] 2004年(株)日本サーマル・コンサルティングを設立し、nano-TA開発とマーケティングを開始し、その後nanoIR, nanoレーザーフラッシュ熱伝導率等画期的ナノスケール分析の開発に携わり、現在は新技術開発と装置販売, 受託分析サービスを行っている。

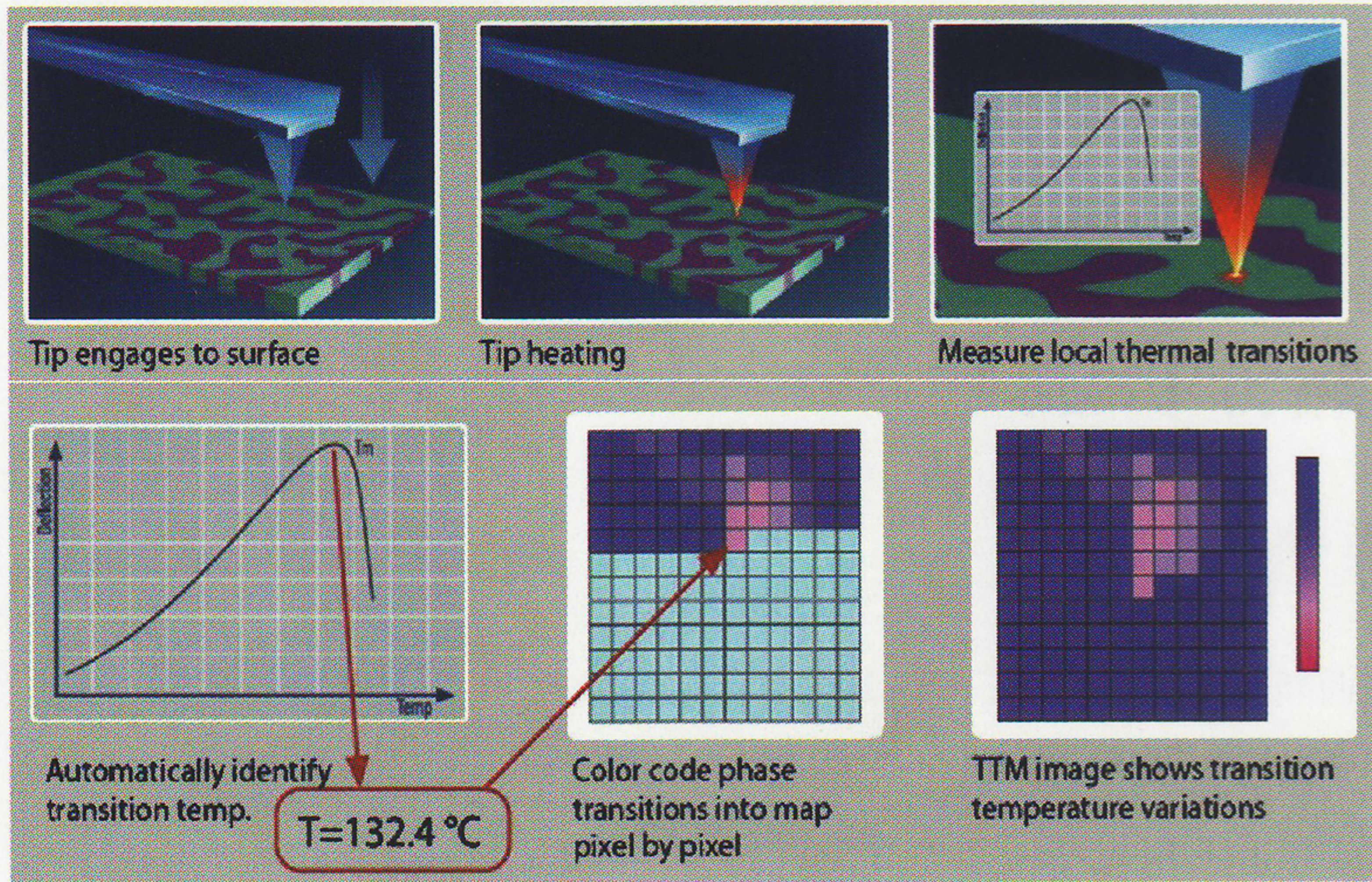


図-1 局所分析および転移温度マッピング (TTM)

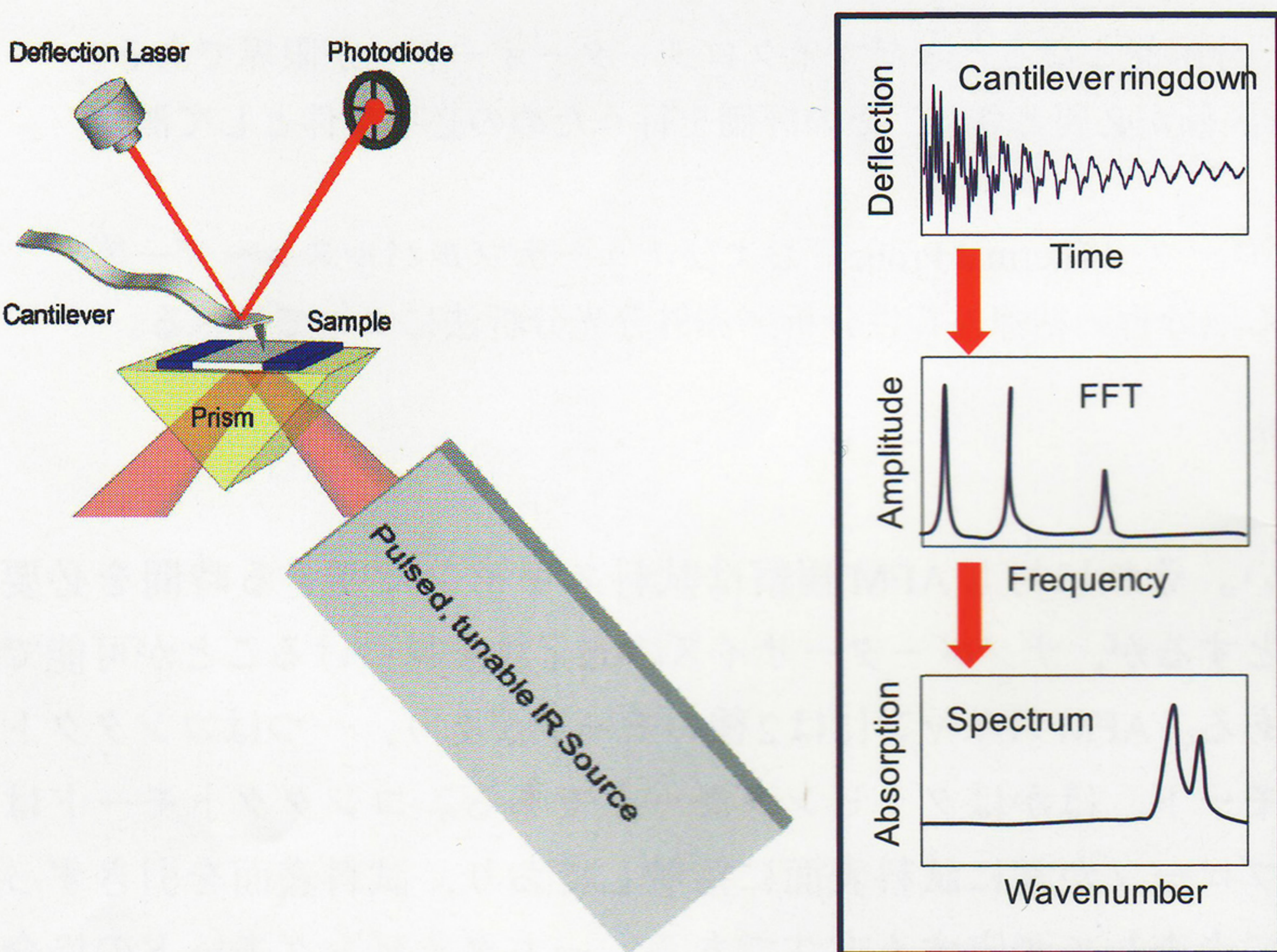


図-2 nanoIR 概要とディフレクションカーブ (リングダウン)

ータとして得られる。ディフレクションカーブの変局点やピーク点が試料のガラス転移や融解に起因する転移温度となる。この測定を試料面領域で連続多点測定をすることにより領域内の転移温度分布 (転移温度マッピング) が得られ、試料のブレンド、結晶/アモルファス、硬化/未硬化、多層膜等の分布状態が可視化できる。

サーマルプローブはシリコン製で熱抵抗値がプローブによって多少異なるためあらかじめ温度キャリブレーションをしておく必要がある。融点の異なる標準試料 [PCL (ポリカプロラクトン), PE (ポリエチレン), PET (ポリエチレンテレフタレート) 等] を使用し、それらの融解温度で3点補正が望ましい。

## 2.2 ナノスケール赤外分光分析 (AFM-IR/nanoIR)

ナノスケール赤外分光分析も試料の測定目的箇所を特定するために原子間力顕微鏡 (AFM) 操作が必要となる。そのAFM観察に関しては4.2.1項で述べたこととまったく同じであるが、ナノスケール熱分析はプローブを加熱し試料の膨張を検出するのに対し、ナノスケール赤外分光分析は試料に赤外光を照射し赤外吸収にともなうわずかな試料の膨張変化 (振動) をプローブで検出する方式である。この技術はフォトサーマルインデュードレゾナンス (PTIR) と名付けられている。その測定原理を図-2に示す。

試料は厚さ200~500 nmに調整 (マイクロトームでカット) し、ZnSeのプリズム上に貼り付ける。光学顕微鏡とAFMスキ

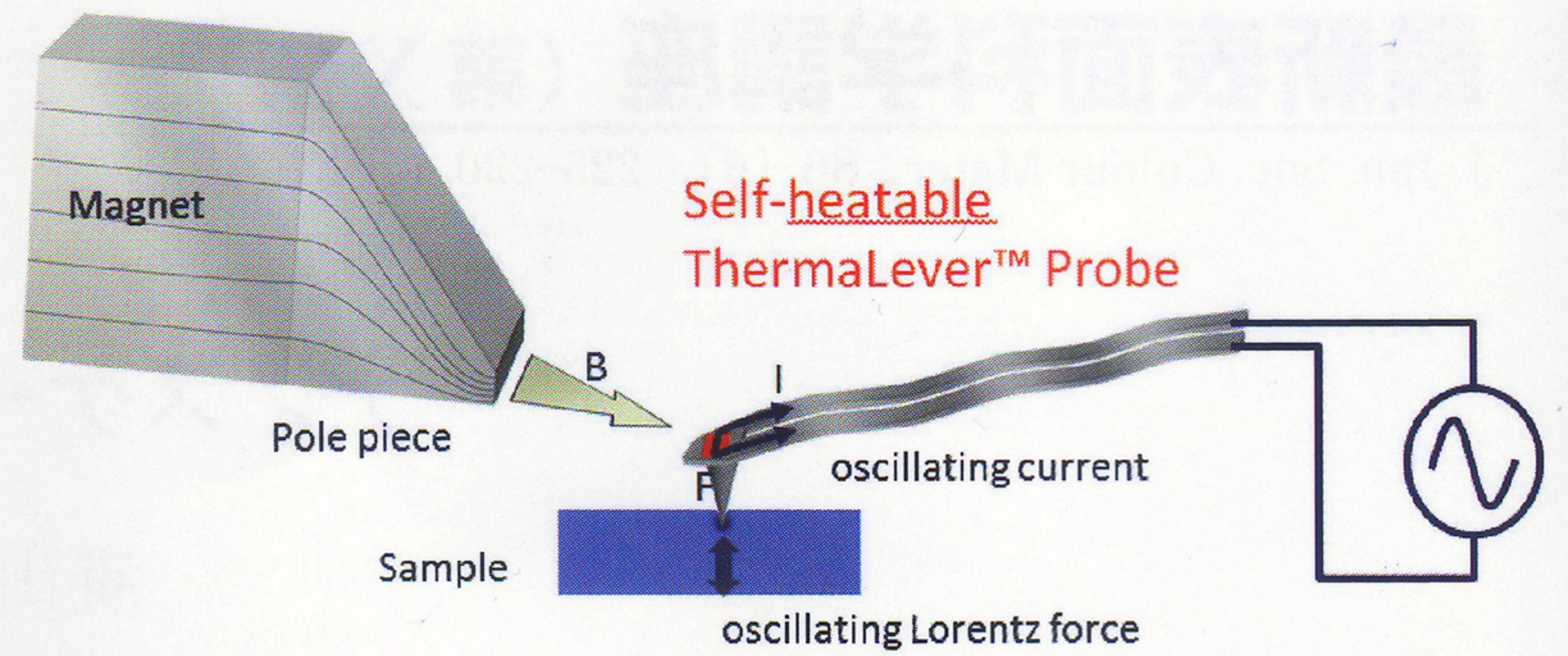


図-3 ロレンツコンタクトレゾナンス測定法概要

ャンで測定場所を特定し、測定対象物の箇所にはプローブを接触させる。プリズムの下方からチューナブルパルスレーザーを照射することにより試料が赤外光を吸収したとき試料の分子運動が活発になり、熱を発生する。試料は自身の熱によりわずかに膨張しその変位をプローブが検知してディフレクションカーブ (リングダウン) 変化が生じる。プローブの振幅の大きさは赤外吸収度をあらわし、リングダウンカーブの周波数は試料表面の硬さをあらわす。リングダウンによる振動の振幅と周波数からフーリエ変換にて解析可能となる。

プローブの振動の振幅は波数を関数とした吸収スペクトルに関連し、リングダウンの振動周波数は試料の機械的特性に関連する。得られる情報はAFM像 (トポグラフ, フェーズイメージ), 赤外スペクトル, IR吸収イメージ, 機械特性イメージである。

AFM-IR測定もAFM-TAと同様に測定領域分解能は50~100 nmである。レーザースポット径は最小数10 μm程度が限界のため従来のFT-IRでは分解能はそれ以上改善できないが、nanoIRでは先端径20 nmプローブで分子の振動を検出しているため、レーザースポット径の大きさに関係なく100 nm以下の高分解能測定が可能になる。

測定波数範囲はチューナブルパルスレーザーを使用しているためその範囲に制限があり、900~3,600 cm<sup>-1</sup>と一般的FT-IRに比較してやや狭い。

## 2.3 機械的特性測定 (ロレンツコンタクトレゾナンス法)

ロレンツコンタクトレゾナンス (LCR) 測定法は、従来のAFMによるコンタクトレゾナンス測定法に比べて試料表面の機械的特性 (粘弾性) をより高感度に分析できる方法である。LCR測定法は試料に磁場と電流を与えることにより発生するロレンツフォースをAFMカンチレバーが検知し試料特有の共振周波数を検出する方法である。原理測定図を図-3に示す。

周波数帯範囲はkHzからMHzと広く、広範囲の物質に適応できる。得られる情報は試料表面の粘弾性特性マッピングと局所における温度変化に対する粘弾性変化である。

## 3. 各種測定結果

### 3.1 アモルファスと結晶分析

ナノスケール熱分析は微小領域中のアモルファス部と結晶部の分布を測定することができる。図-4にラクトース5 μm×5 μm領域の測定結果を示す。AFMイメージから表面状態の異なる2部分をそれぞれ測定した結果、表面平滑部の転移温度は130℃、凹凸部は220℃である。これは平滑部がアモルファス、

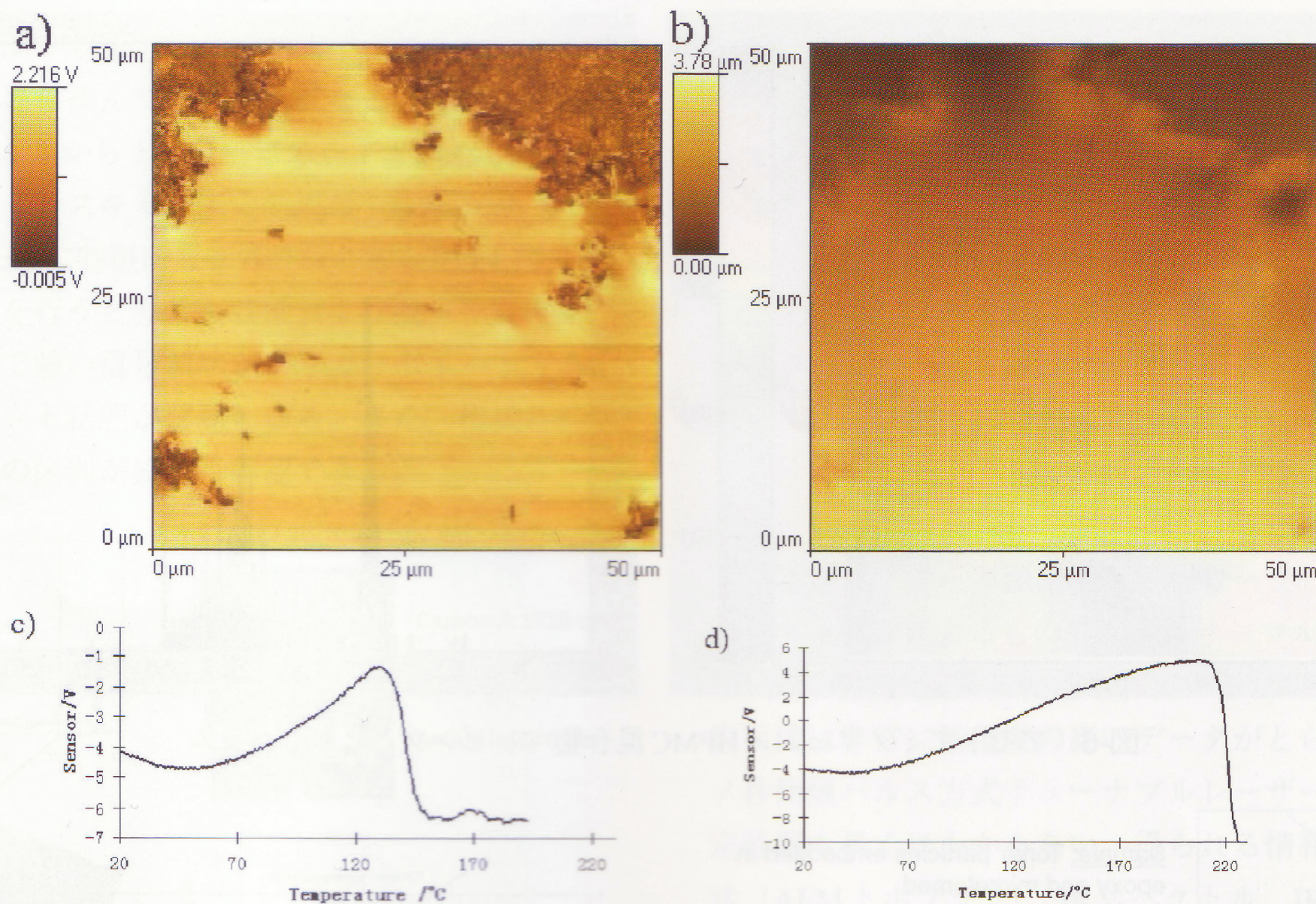


図-4 ラクトース局所熱分析

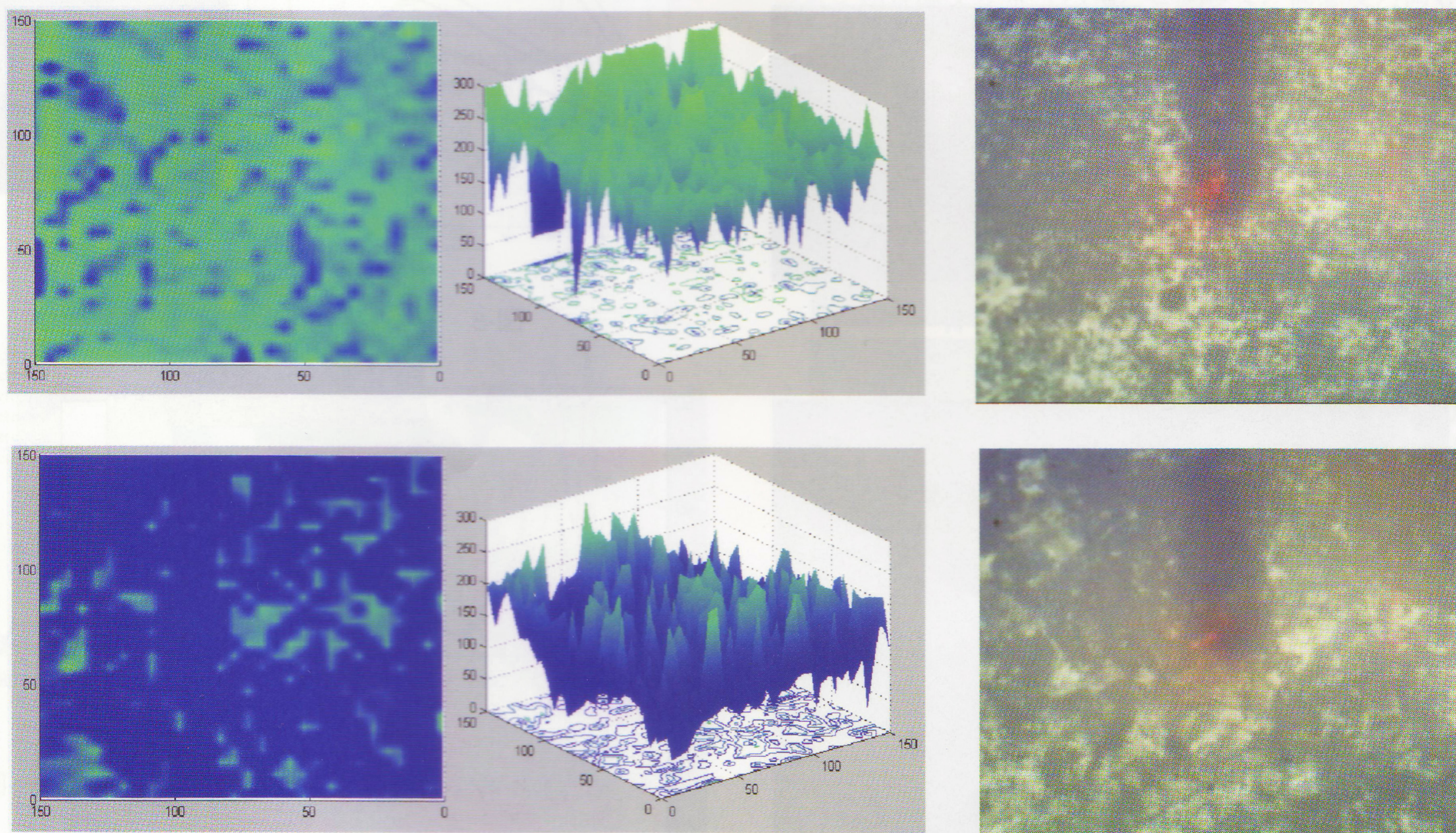


図-5 ラクトースアモルファス/結晶マッピング

凹凸部が結晶であることをあらわしている。

次に熱履歴の異なる2種のラクトース錠剤の転移温度マッピングデータを図-5に示す。結晶性を高めた試料の転移温度は高く平均的に結晶が存在していることをあらわし(図-5上部)、一方の試料では転移温度にバラツキがありアモルファスと結晶の両方が存在していることをあらわしている(図-5下部)。

3.2 混合物分析

図-6にアセトアミノフェンとヒドリキシルプロピルメチルセルロース(HPMC)の混合物の転移温度マッピングデータとヒストグラムを示す。マッピングデータからそれぞれの分布状態が明確であり、ヒストグラムから100°C付近に検出されているアセトアミノフェンおよび160~250°C間に検出されている

HPMCの結晶性分布が容易に観察できる。HPMCの転移温度範囲がブロードであることからHPMCの結晶度に準結晶から完全結晶まで存在することが推測される。

3.3 プリントナー1粒の熱分析

エポキシ樹脂で包埋されたトナー1粒の内部を測定した例を図-7に示す。AFMスキャンで観察された像の各特徴のある部分を測定することによりトナー内に存在するワックス、樹脂、顔料等の分布を検出することが可能である。

3.4 多層フィルムの熱分析

食品用ラップなどの多層フィルムの各層分析結果を図-8に示す。エポキシ樹脂で包埋された多層フィルム各層の断面を測定した結果である。フィルムは各数ミクロンから10ミクロンの4

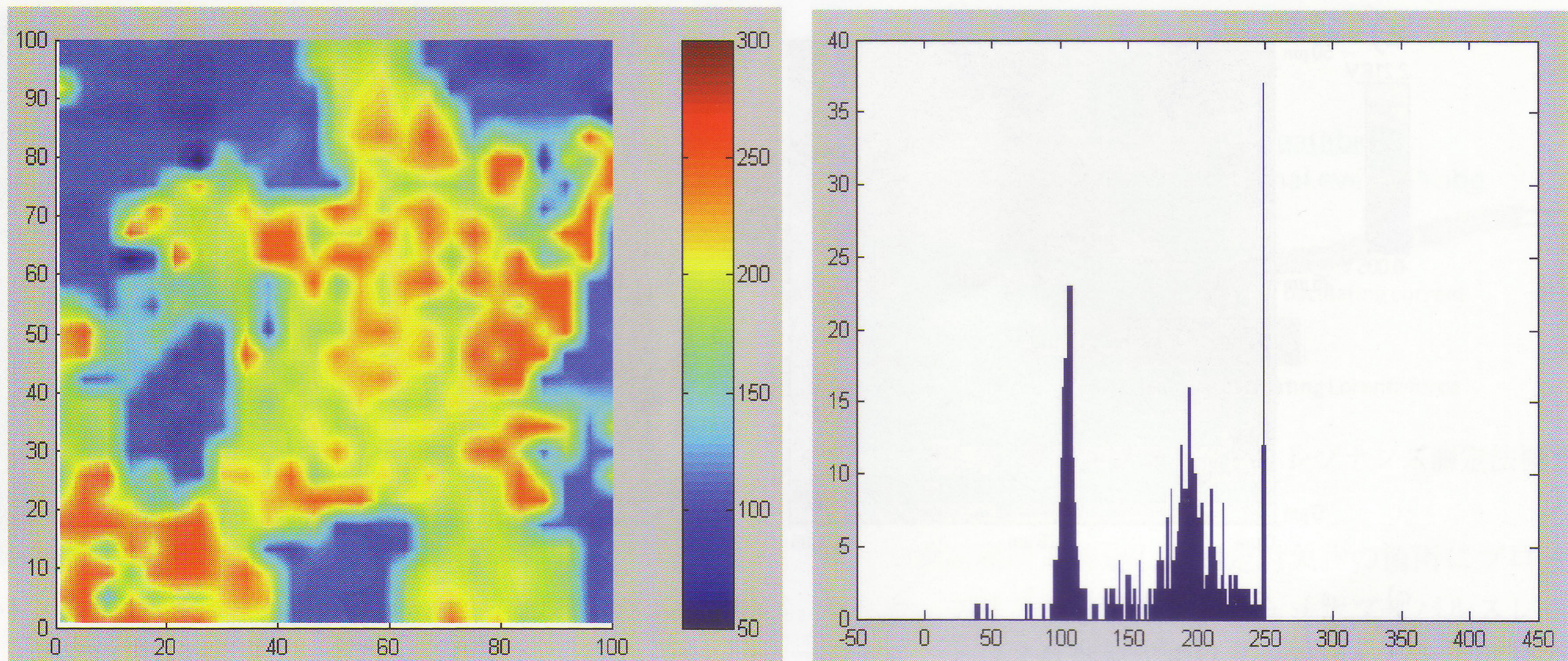


図-6 アセトアミノフェン/HPMC混合物マッピングとヒストグラム

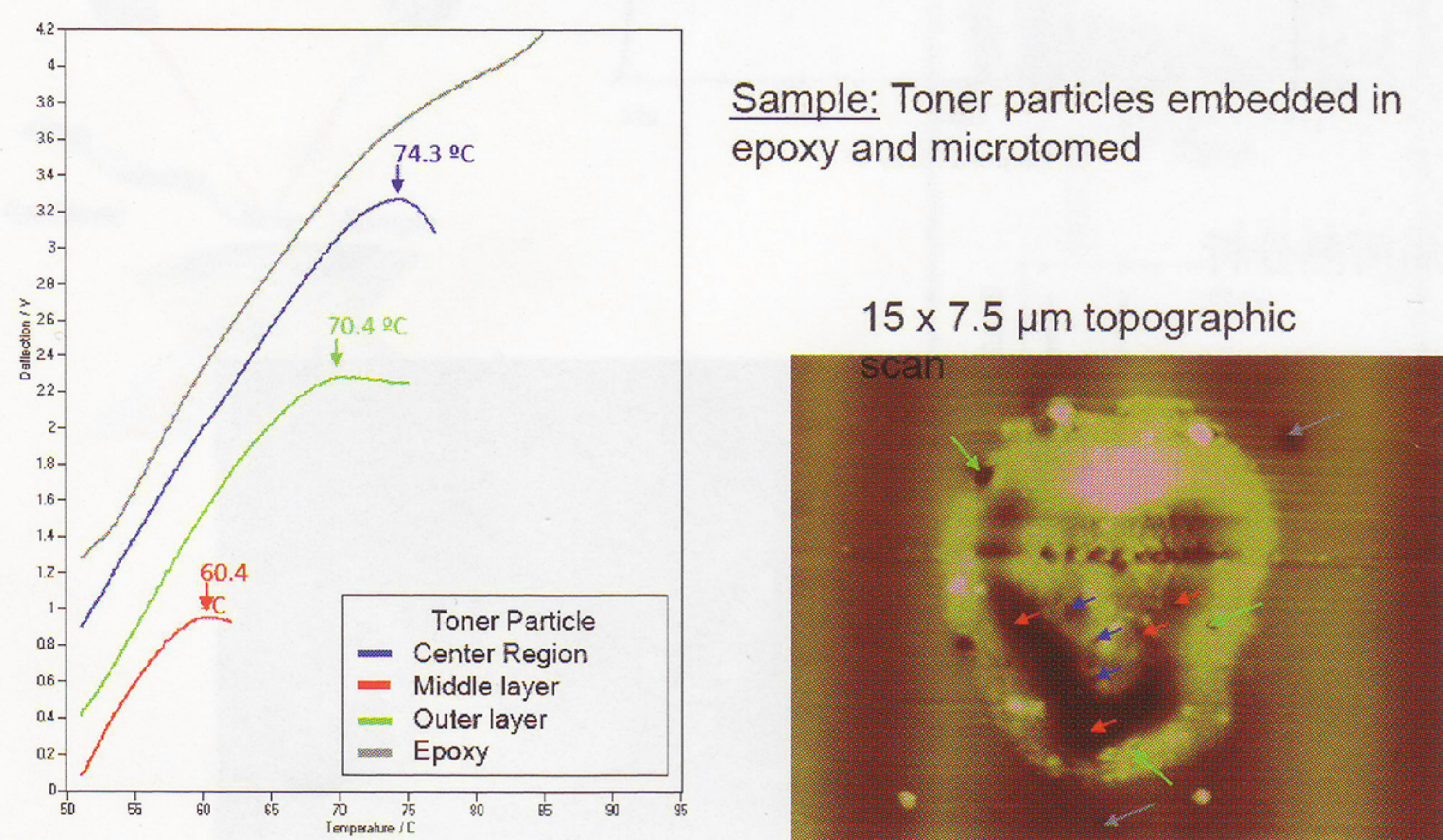


図-7 トナー1粒AFM像と局所熱分析

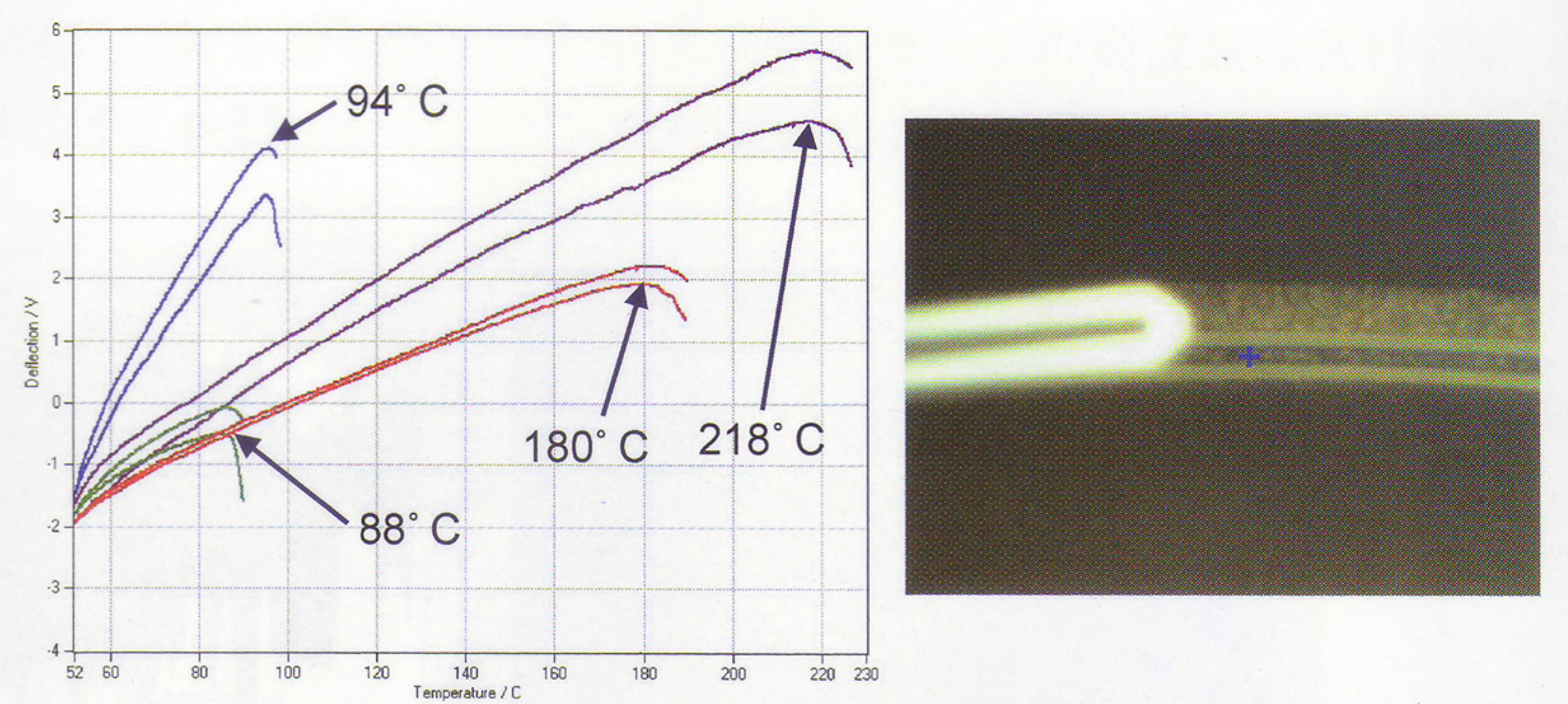


図-8 多層フィルム像と各層の熱分析

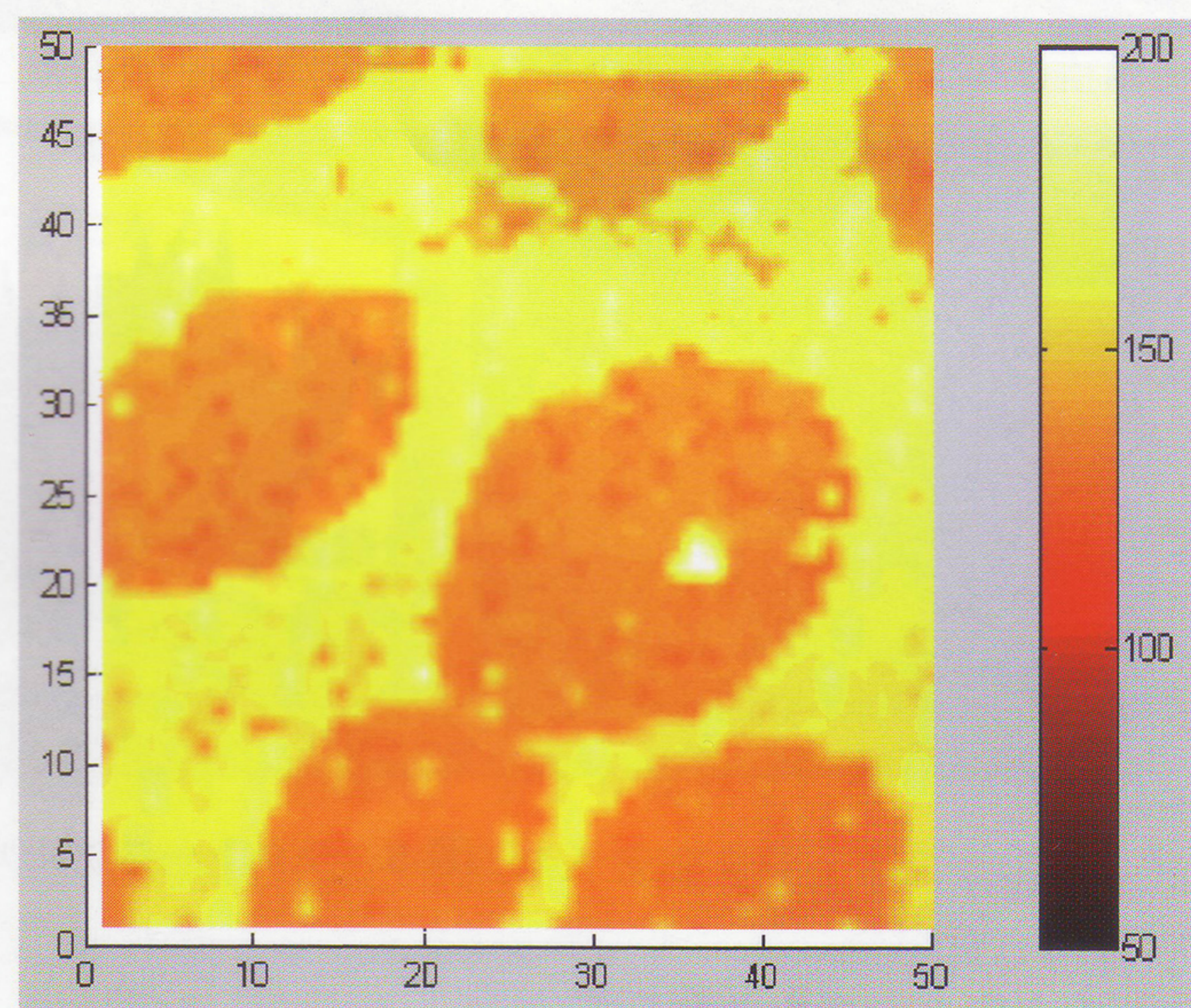
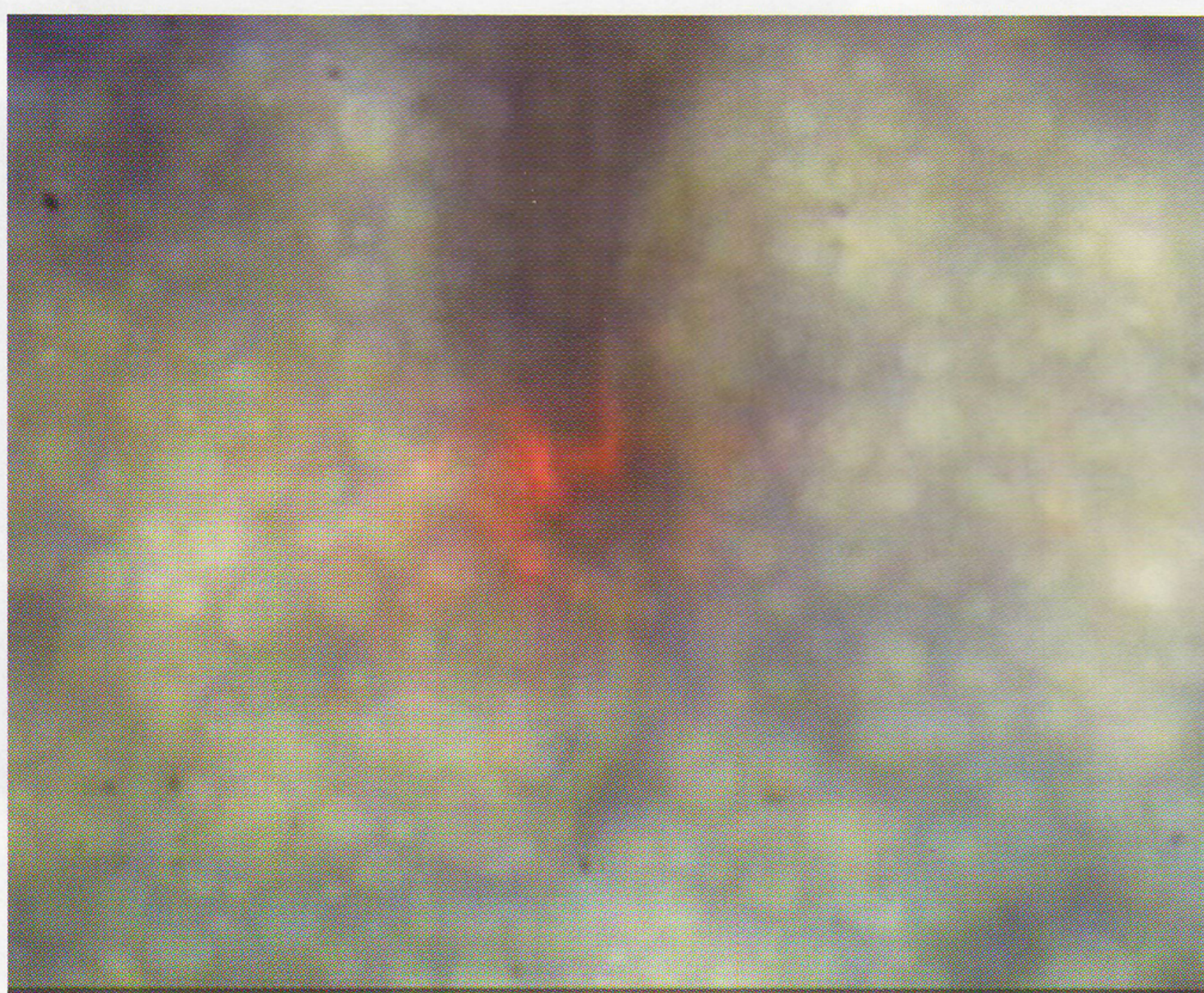


図-9 ブレンドポリマー分布マッピング

層からなっており、この分析によりそれぞれがLDPE, HDPE, PET等であることがわかる。

### 3.5 ブレンドポリマー分布マッピング

図-9はポリスチレンとPMMAブレンドポリマーのガラス転移測定(400点)による転移温度マッピングである。ポリスチレン領域とPMMA領域が明確に可視化できる。

### 3.6 ポリマーコンポジットAFM-IRスペクトル

AFM-IRで得られる情報をここで示す(図-10)。試料はPETファイバーとナイロンのコンポジットで、測定領域は5 μm ×

5 μmである。各部IRスペクトル測定からPETとポリアミドであることが明らかであり、また1,710 cm<sup>-1</sup>(カルボニル基)および1,640 cm<sup>-1</sup>(アミド基)によるIRイメージそして局所熱分析からも各部の成分の特定が裏付けされる。

### 3.7 ポリカーボネート/PMMAブレンド分析

図-11および12にポリカーボネート/PMMAブレンドポリマーのAFM像、赤外スペクトル、赤外吸収マッピングおよび機械特性(硬さ)像を示す。AFM像からはブレンド状態は確認されるが、どの領域がポリカーボネートかPMMAかの判断はでき

ない。AFM像のブレンド状態の境界を挟んで赤外分析ラインスキャンを行うと、境界を挟んでそれぞれ異なるスペクトルが得られる。このスペクトルからポリカーボネートとPMMAの区別が明確にできる。ラインスキャン測定間隔は100 nmである。

次にポリカーボネートに特徴的な赤外吸収のある波数1,780 cm<sup>-1</sup>における面スキャンを行うと赤外吸収像および機械特性像が得られる。赤外吸収像で強い信号領域がポリカーボネートであることがわかり、ブレンド状態が確認になる。また、機械特性像からのそれらの領域の区別が鮮明に確認できる。

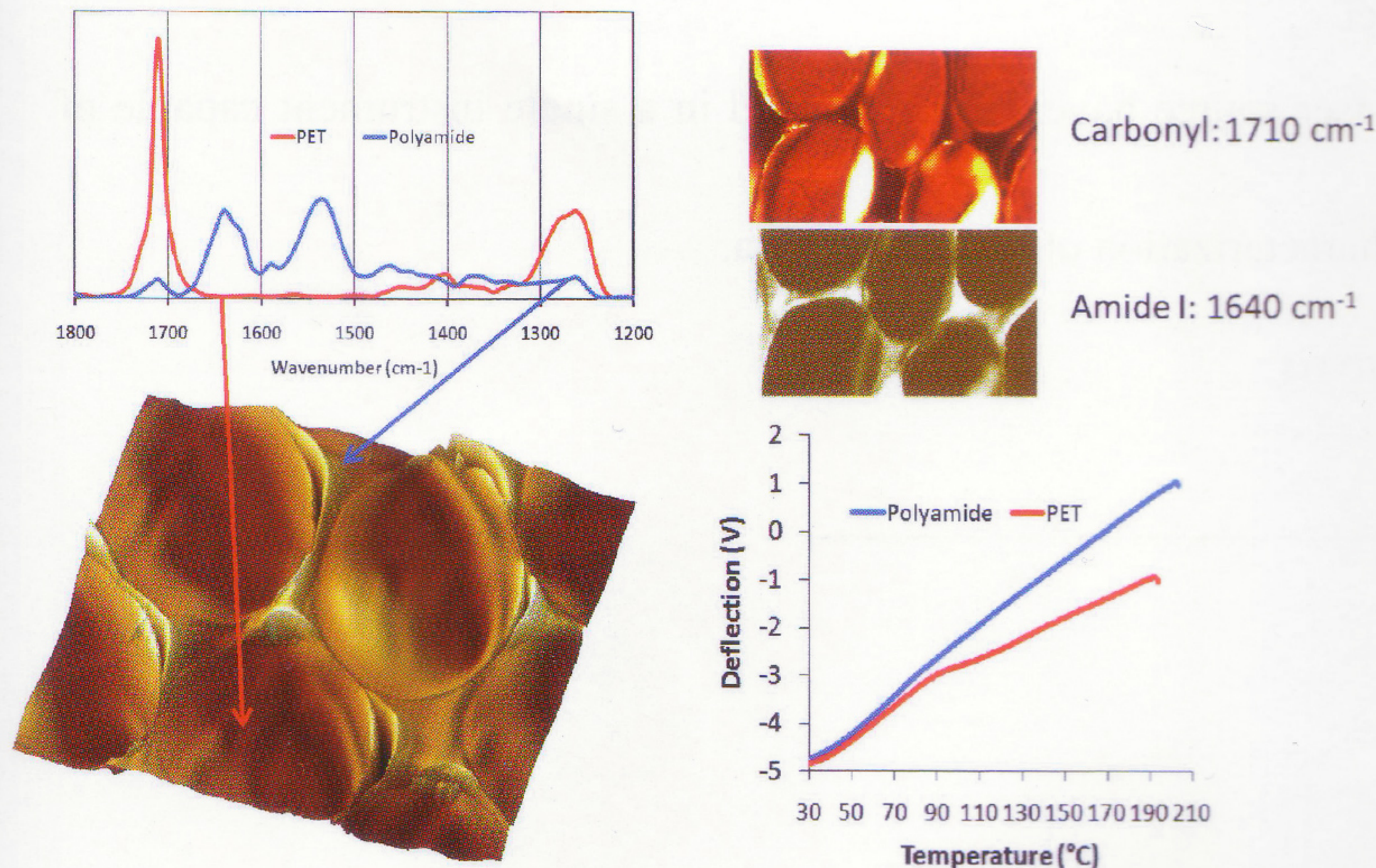


図-10 nanoIR分析

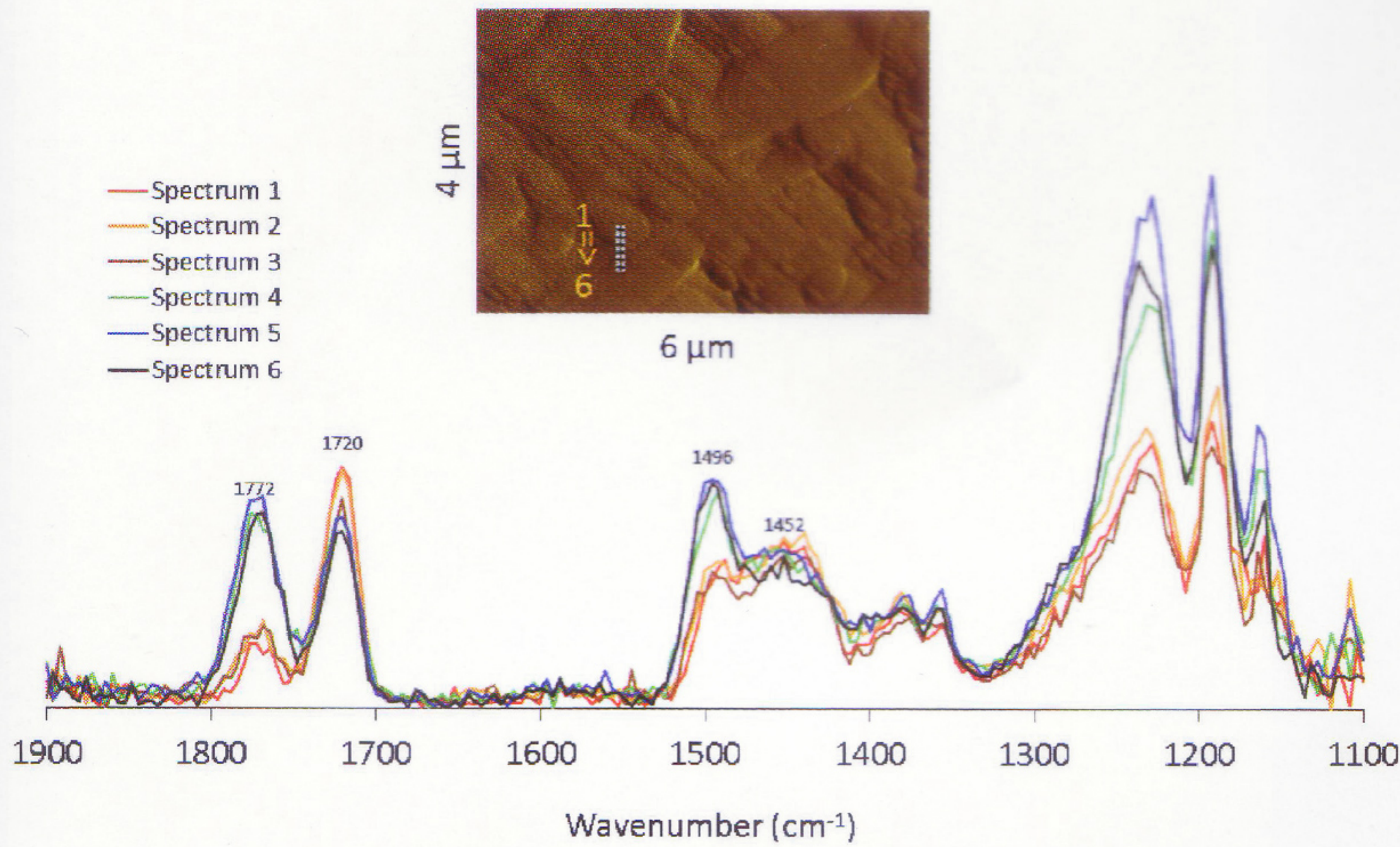


図-11 ポリマーブレンドラインスキャンスペクトル

### 3.8 ロレンツコンタクトレゾナンス法によるポリスチレン/ポリエチレンブレンド像

カンチレバーに与える高周波数の違いによるブレンドポリマー像を図-13に示す。この方法で従来のAFMによる粘弾性像測定より明確にブレンド状態を検出することが可能になる。

また、サーマルプローブを用いて昇温測定を行い、通常の熱分析では検出困難な材料（たとえば高硬化度のエポキシコンポジット）のガラス転移温度評価にも有効である。

## 4. まとめ

本測定はプローブ顕微鏡、熱プローブ、赤外光源のコンビネーション技術によるものである。サーマルプローブは一般AFM（原子間力顕微鏡）に使用されているプローブと類似しており、表面像は非常に解像度の高いデータがとられる。赤外光源はナノ秒間隔パルス方式チューナブルレーザーであることから、測定時間も長くはかからない。得られる情報として、試料表面形状（AFMトポグラフ）、IRスペクトル、IRイメージ（ケミカルマップ）、表面硬さ（機械特性）そして局所熱分析（ナノTA）および転移温度分布（TTM）と多彩で、高感度/高分解能分析法として現代の高機能材料評価に大いに期待できる。

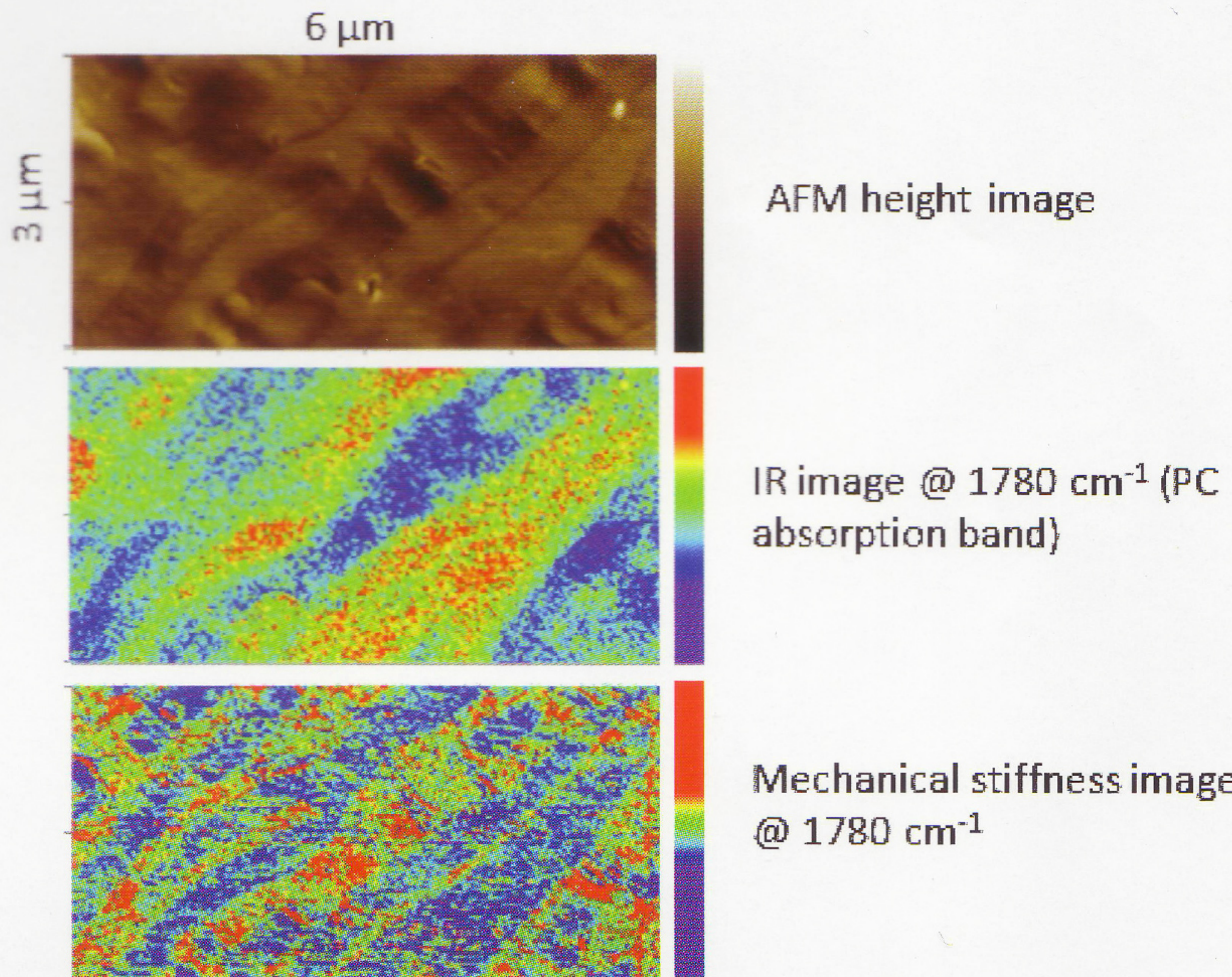


図-12 赤外波数の違いによる吸収像

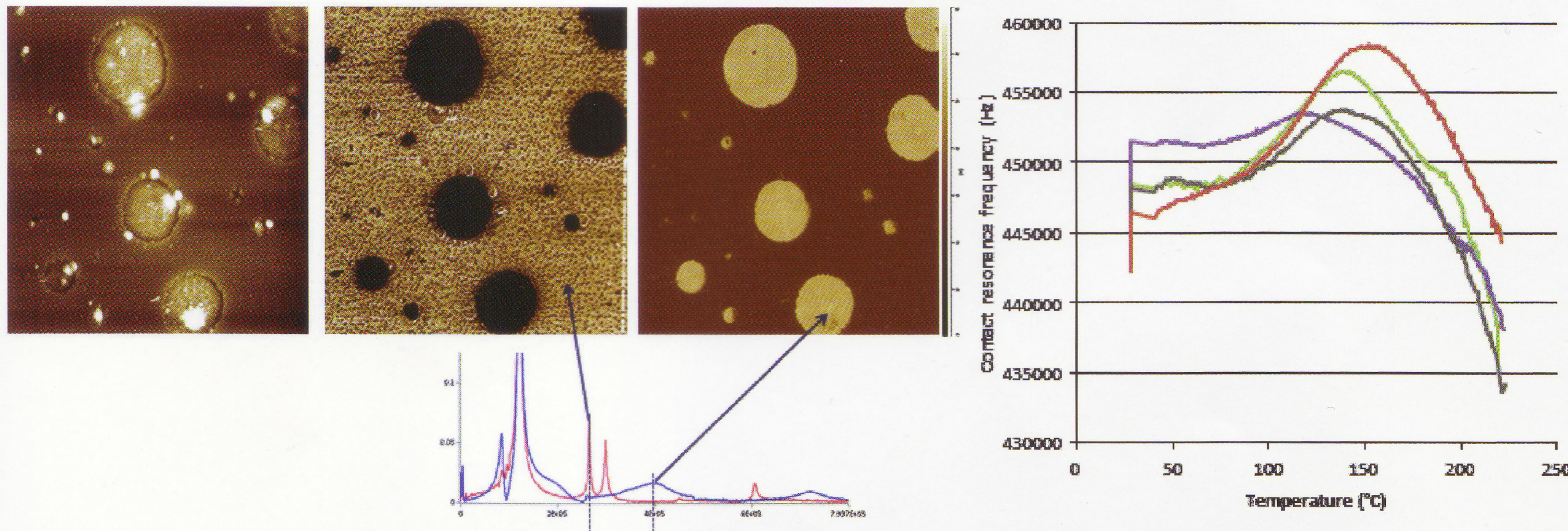


図-13 共鳴周波数特性による像

## Nano Scale Thermal Analysis

Norio URAYAMA<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>*Nihon Thermal Consulting Co., Ltd., Shijuku Mitsuba Bldg. 5F, 1-5-11 Nishi-Shinjuku, Shinjuku, Tokyo 160-0023, Japan*

<sup>†</sup>*Corresponding Author, E-mail: n-urayama@thermconsult.co.jp*

(Received October 29, 2012; Accepted January 28, 2013)

### Abstract

Atomic Force Microscope (AFM) and thermal probe, tunable pulse IR laser source have been combined in a single instrument capable of producing 100 nm spatial resolution thermal property measurement.

This new capability enables the thermal, spectroscopic and visco elastic characterization of nano scale area.

**Key-words:** AFM, IR spectra, Thermal analysis, Mechanical analysis