

# 光熱誘起共鳴（PTIR）検出法によるナノスケール赤外分光分析法

浦山憲雄

## 1 はじめに

最近の高機能材料開発スピードは目を見張るものがあり、開発により優れた性能を持つ材料や物質は各分野においてその性能を十分に生かされた製品になり、軽量化、小型化、堅牢化等が次々に実現されて我々の環境により快適さそして便利さをもたらしている。

高機能材料の構造や組成は近年マクロからマイクロそしてナノサイズへと研究開発が進められている。それに伴い研究開発過程における材料評価もマイクロからナノスケールでの分析が必要とされる。マイクロ/ナノスケールでの分析評価法で汎用に使用されているものに原子間力顕微鏡（atomic force microscope, AFM）や電子顕微鏡（transmission electron microscope）等があり、これらの技術は形態情報を得る方法として用いられている。

材料の開発における重要な情報の一つとして化学特性情報がある。化学構造を追及するにあたり官能基検出が必要不可欠になる。赤外分光分析法は官能基検出に特徴があり、化学構造解析の手段として汎用的に用いられている。しかし従来の赤外分光分析法では光の回折限界により空間分解能に限界があり、ナノスケールオーダー空間分解能での測定は困難であった。

一般的に赤外分光分析法での空間分解能は5~10 μm程度が限界でそれ以下の測定はこれまで非常に困難であったと言っても過言ではない。又、空間分解能向上を目指しAFMを利用した近接場観察赤外顕微鏡（scanning nearfield optical microscope）が開発されているが、測定の不安定さや得られた生データをモデル化しての解析となり真実の情報が得られ難い点で汎用性には欠けているのが現状である。

2011年Alexandra Dazzi (Universite Paris)により開発されたフォトサーマルインデュースドレゾナンス(photothermal induced resonance, PTIR)検出法によるナノスケール空間分解能での赤外分光分析を可能にする装置が製品化された。この測定には原子間力顕微鏡が

Imaging—Nanoscale Infrared Spectroscopy by Photothermal Induced Resonance Detection.

用いられているが、先に述べた近接場観察方式とは異なり、モデル化等の複雑な処理無しで従来の赤外分光分析で得られる赤外吸収スペクトルとほぼ同等のスペクトルが検出され、現在までに多くの測定報告がなされている。この測定法はAFM-IR (atomic force microscope-infrared spectroscopy)と命名されている。2017年、1 μm以下の高空間分解能赤外分光分析を試料薄片化不要で可能にするPTIR検出方式を用いてAFMを使用しない光プローブ検出方式技術が開発された。

本稿ではPTIR検出法を基に開発された二種の測定技術について、測定原理と応用例を紹介する。

## 2 PTIR測定原理

物質が赤外光を吸収した時、光のエネルギーで分子間の運動が活発になる。それに伴い分子間に摩擦が生じ摩擦による熱が発生する。その発生した熱で物質に熱膨張が起きる。本測定原理は物質の赤外光吸収を起因とした熱膨張の大きさ( $\Delta h$ )を検出するものである。赤外光源にはチューナブルパルスドレーザー（波長可変パルスレーザー）が用いられ、試料の上方から試料表面に照射される。パルス幅は数ナノ秒～数10ナノ秒で、1パルスに対する分子運動や熱膨張は瞬時の現象になる。1パルス毎に波数を変えて連続的に照射することにより、それぞれの波数による瞬間熱膨張変化が生じる。この波数に対する熱膨張変化( $\Delta h$ )を検出することにより赤外光吸収スペクトルとして表すことができる。

従来の赤外分光分析は赤外光の試料への入力量と出力量の差を吸収の大きさとして表しているが、本原理では赤外光源の役割は試料への照射のみで、吸収された後の光の量検出は行っていない。試料の熱膨張変化( $\Delta h$ )を検出する方法として二種の技術が用いられている。一つは光プローブ検出法で、他はAFMカンチレバー検出法である。

### 2・1 光プローブ検出方式

光プローブ検出方式は赤外レーザーと可視レーザーが同軸に設置され両レーザーが同時に試料表面に照射される。光吸収により熱膨張( $\Delta h$ )が生じた時、光プローブ

の入射波と反射波に相違が生じ、その位相の大きさ(AC シグナル)を検出することにより光吸収量を表すことができる。

試料測定場所観察には光学顕微鏡(低倍率及び高倍率)が使用され数  $\mu\text{m}$  の大きさの試料は光学顕微鏡観察できる。測定箇所が見つかればその箇所にレーザーを照射し測定になるが、測定モードに幾つかあり任意点測定、多点ライン測定、多点面測定等でスペクトルが得られる。又波数を固定して面スキャンを行うことにより特定波数における赤外吸収像(AC シグナル)とディフレクション像(DC シグナル)を得ることができる。赤外吸収像は吸収分布像でありディフレクション像は可視レーザー光の反射量で試料表面の状態を表している。

ディフレクション像の観察により光学顕微鏡では観察不能な微小部( $1 \mu\text{m}$  以下)でも特定可能になる。

光プローブ検出方式は試料に応力を与えることなく測定できるためソフトな試料(高粘度液体)からハードな試料まで幅広いアプリケーションに対応可能である。空間分解能は光プローブ(可視レーザー)の回析限界で決まってくるため現在のところ  $500 \text{ nm}$  である。又試料は切片にする必要がなく、バルク試料で測定できるため試料の前処理に手間が掛からないことが利点の一つである。

## 2・2 AFM カンチレバー検出方式

もう一つの熱膨張変化( $\Delta h$ )を検出する方法としてAFM のカンチレバーを利用した方式がある。測定箇所にAFM カンチレバーを接触させ(コンタクトモード)、カンチレバーの斜め上方からパルスレーザーを照射する方法である。赤外光吸収により生じた瞬間熱膨張( $\Delta h$ )によってカンチレバーが弾き上げられ、カンチレバーは大きく振幅し短時間で収束する(リングダウン)。振幅した大きさが光吸収量に相關しスペクトルとして表すことができる。この方法を利用した測定法がAFM-IR 測定法である。

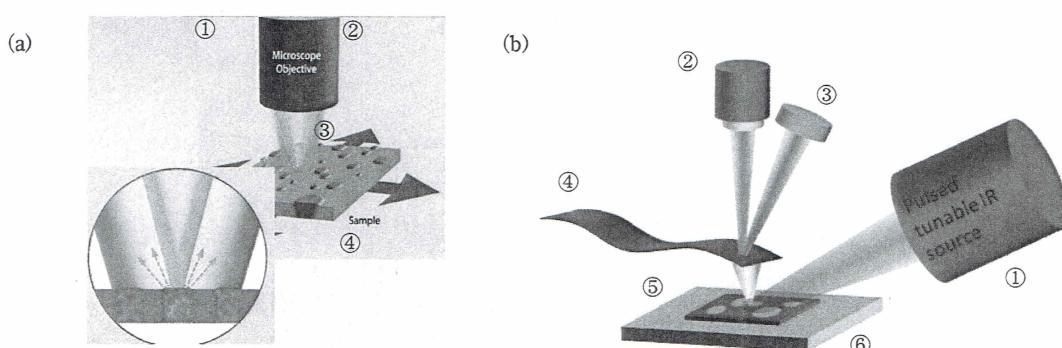
カンチレバー振幅の大きさを測定する方法はAFM 测

定原理(AFM 詳細原理や測定モードについてはここでは省略する)と同じで、カンチレバー上面に照射されたAFM 用レーザーの反射角度変化をフォトディテクターで検出している。カンチレバーの振幅に対応してAFM 用レーザー反射角度が変化し、フォトディテクターで検出された信号はリングダウン信号で出力される。

この検出方法は光テコ法と称され Z 軸方向の変位を  $1 \text{ nm}$  以下で測定することができる。従って赤外光吸収により生じた僅かな熱膨張( $\Delta h$ )でも検出できることから、高感度な赤外分光分析が可能となる。

連続スペクトル取得には、前記光プローブ方式で述べた方法と同じで波数の異なるパルスレーザーを連続的に照射し各波数毎のカンチレバー振幅(リングダウン)の大きさからスペクトルとして表している。測定モードにはAFM 像測定、赤外吸収スペクトル測定及び赤外吸収像測定をカンチレバーコンタクトモードとタッピングモードの両モードがある。AFM-IR 測定は一般的にコンタクトモードが使用されているが、コンタクトモードの場合試料にカンチレバープローブの応力が掛かりソフト試料には不向きである。特にエラストマー、粘着物、高粘度液体、バイオ試料等の測定は困難である。ソフト試料測定可能な方法としてタッピングモードがある。これをタッピング AFM-IR モードと呼ぶ。タッピングモードはカンチレバープローブが試料に常に接触していないためソフト試料測定には使えるが、熱膨張( $\Delta h$ )反応を直接検出できない理由で、ソフト試料に対しての感度はコンタクトモード測定より低く SN 比が悪くなる傾向にある。

試料表面観察にはAFM 機能のコンタクト、タッピング及びラテラルモードを用いて高さ像(トポグラフ)、ディフレクション像(高さ微分像)、位相像(フェーズ)、摩擦像(ラテラル)等で表し、AFM-IR 測定箇所の特定が測定像から可能になる。この方法でも任意点測定多点ライン測定及び多点面測定でのスペクトル取得ができる。又、波数固定による面スキャンによりAFM 高さ像、



(a) 光プローブ法：①チューナブル赤外パルスレーザー、②可視レーザー、③マイクロスコープ、④試料。  
(b) AFM カンチレバー検出方式：①チューナブル赤外パルスレーザー、②AFM 用レーザー、③フォトディテクター、④AFM カンチレバー、⑤切片試料、⑥切片試料台。

図 1 (a)光プローブ検出方式と(b)AFM-IR 方式の概要図

IR 吸収像そして表面硬さ像を同時に測定することも可能である。

リングダウン信号には振幅の大きさと振動周波数の二つの情報が含まれている。リングダウン信号をフーリエ変換することによりカンチレバー振動の周波数情報が得られ、面スキャン中の各箇所における振動周波数変化をイメージ化して硬さ像として表すことができる。図1に光プローブ検出方式とAFM カンチレバー検出方式の概要図を示す。

### 2・3 試料

試料は光プローブ検出方式の場合、バルクでも切片でも測定可能だが AFM カンチレバー方式の場合、200 nm~300 nm の切片が望ましい。これは高分解能測定を実現させるために必要で、赤外吸収により発生した熱が大きく拡散しないようにするためのものである。薄片試料内で発生した熱により試料膨張が生じ、カンチレバーを弾き上げた後速やかに熱を取り去ることによって熱拡散を防ぎ高空間分解能での測定が可能になる。試料内で発生した熱は試料台の熱容量が試料切片に比較して莫大に大きいため、瞬時に試料台に吸収される。試料の厚さが大になればそれだけ熱拡散が生じ空間分解能低下の原因になる。試料の断面又は切片を作成する手段としてミクロトームや FIB (focused ion beam) が用いられている。FIB の場合は試料表面の熱ダメージを防ぐためにクライオ FIB を使用することが望ましい。いずれの断面だし方法の場合でも IR 吸収イメージで良い結果を

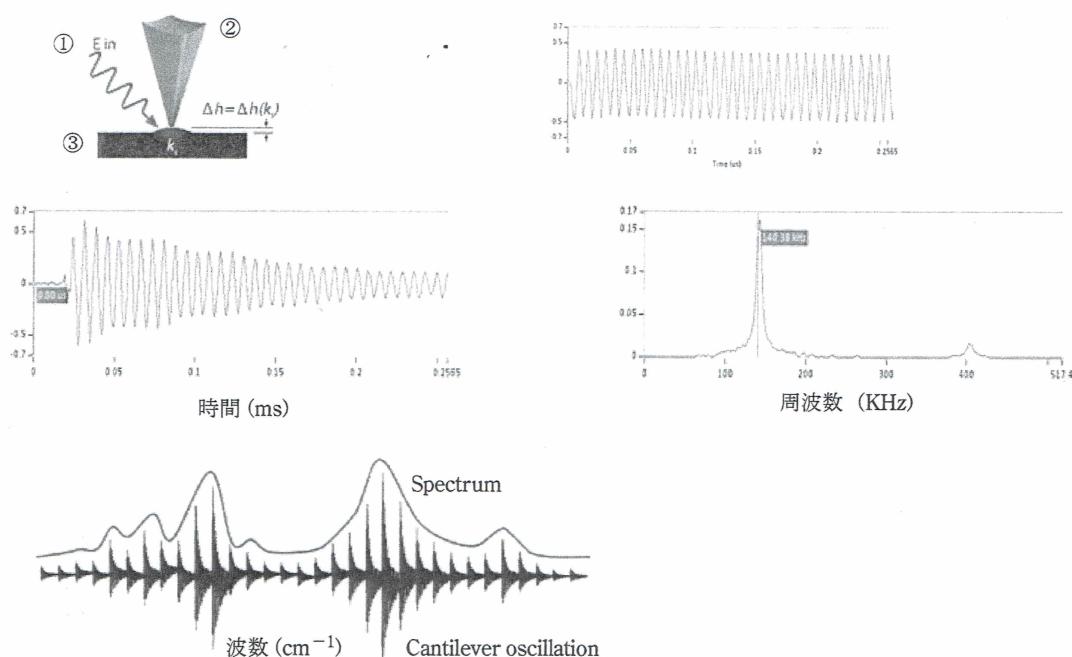
得るためにには試料表面ができるだけ平滑である必要がある。

PTIR 検出測定法は試料表面で起る熱膨張 ( $\Delta h$ ) を検出しているが、ある程度の深さまでの影響は避けられない。チューナブル赤外パルスレーザーは試料の深さ 1~2 μm 程度針入するため、薄膜材料や極微小試料を測定する場合には試料の下部に存在する基板や混合物質について考慮する必要がある。このような試料を測定した時、目的試料と基板や混合物質の両方が影響されるためスペクトルは合成スペクトルとなる。この場合、基板のみの測定を行い合成スペクトルと基板スペクトルから差スペクトルとして目的試料のスペクトルを表すこともできる。理想的には基板に赤外吸収の無い物質、ZnS や金基板等を使用するのが望ましい。

### 2・4 光プローブとカンチレバープローブ

光プローブ検出方式の可視レーザープローブは極力フォーカスされているが、試料上でのスポットサイズは 500 nm で試料に上方から垂直に照射され、赤外光吸収は 500 nm 領域の平均値として検出される。

AFM-IR のカンチレバーは一般的に AFM で使用されているシリコン製ではカンチレバー自体が赤外光を吸収するため金コーティングされたものが用いられている。プローブの先端径は約 30 nm でその先端が試料表面にコンタクトしているため、プローブ径よりも小さい領域での検出が可能になる。



(a) : ① チューナブル赤外パルスレーザー ② 光プローブ又は AFM カンチレバープローブ ③ 試料膨張, (b) : 短時間複数パルスによるリングダウン生データ, (c) : 1 パルスリングダウン生データと振動周波数共鳴ピーク, (d) : 各波数における連続リングダウン信号

図 2 (a)  $\Delta h$  検出概要, (b) 短時間複数パルスによるリングダウン, (c) 1 パルスによるリングダウン信号とフーリエ変換信号, (d) 連続パルスによるリングダウン変化

## 2・5 リングダウン信号

図2にリングダウン信号を示す。

チューナブル赤外パルスレーザーは数種類の特性の異なるものが使用されており、試料の性質により使い分けることが望ましい。表1に各赤外パルスレーザーの比較を示す。

赤外レーザー光は極力フォーカスされてはいるが試料上でスポットサイズは約30μm程度である。レーザー照射スポット内で複数箇所に赤外光吸収があつた場合でも光プローブの径が約500nm、AFMカンチレバープローブ先端径が約30nmであるため、赤外光スポットサイズとは関係なく高空間分解能で局所における熱膨張検出が可能である。光プローブ検出方式とAFMカンチレバー検出方式特性比較を表2に示す。

表1 レーザー比較表

	Optical Parametric Oscillator (OPO)	Quantum Cascade Laser (QCL)	Enhanced OPO (E-OPO)
波数範囲 (cm <sup>-1</sup> )	900～1800 2450～3600	850～1800	2700～3600
波数分解能 (cm <sup>-1</sup> )	4	1	10

表2 光プローブ検出方式とAFMカンチレバー検出方式特性比較表

	光プローブ検出法	AFMカンチレバー検出法
試料形状	バルク	切片 (200nm～300nm厚)
試料	ハード、ソフト試料 (プラスチック、エラストマー、高粘度液体、バイオ)	ハード試料 (プラスチック)
得られる情報	IRスペクトル IR吸収イメージ リフレクションイメージ (試料表面状態像)	IRスペクトル IR吸収イメージ 硬さイメージ AFMイメージ (高さ像、位相像等)
波数範囲 (cm <sup>-1</sup> )	850～1800 2700～3600	850～1800 2700～3600
空間分解能	500nm	50～100nm
XYスキャン範囲	最大40mm×40mm 最小1μm×1μm	最大70μm×70μm 最小0.1μm×0.1μm
感度(試料厚)	100～200nm	30～50nm

これまで述べたようにPTIR検出方式は試料の赤外光吸収から起因する瞬間熱膨張を検出して吸収スペクトルとして表しているため、従来のFT-IR透過スペクトルと一致する。ポリマー材料(PET, PS, PMMA)の光プローブ検出方式スペクトルとFT-IRデータベーススペクトルとの比較を図3に示す。ピーク強度比に若干の違いがある部分はあるが、ピーク位置は非常に一致している。

## 3 応用例

### 3・1 多層フィルム測定(光プローブ検出方式)

多層フィルム断面(7層)の20μm×80μm領域におけるスペクトルと赤外吸収イメージを図4に示す。1μm間隔で1600ポイント(1600スペクトル)を測定した結果から各吸収波数における赤外吸収分布をイメージ化したものである。

### 3・2 医薬品測定(光プローブ検出方式)

Polylactic-co-glycolic acidとデキサメタゾンの40μm×40μm領域における分布データを図5に示す。スペクトル測定から赤外吸収ピークを特定し、その波数で面スキャンを行い各波数における吸収領域をイメージ化することができる。面スキャン速度は1Hzで波数1760cm<sup>-1</sup>と1666cm<sup>-1</sup>の吸収イメージが示されている。

### 3・3 ブレンド材料測定(AFMカンチレバー検出方式)

エラストマーとナイロンのブレンド材料境界部を50nm間隔でラインスキャンした結果を図6に示す。スペクトルから海、島及び境界部の特性が明確に得られている。

図7にAFM高さ像と波数2956cm<sup>-1</sup>及び3300cm<sup>-1</sup>におけるIR吸収像更に両吸収像の重ね像(ピーク強度比像)を示す。ピーク強度比像から境界部で海島がはっきり区分できる領域と少しづやけている領域が観察されている。これは海島の相溶状態を表していると推察できる。

### 3・4 モノレーザー測定(AFMカンチレバー方式)

モノレーザーバクテリアメンブレンのスペクトルと赤外吸収イメージ測定結果を図8に示す。

※上記測定には光プローブ方式フォトサーマルスペクトロスコピーサーマルシステムmirage(ミラージュ)システムとAFM

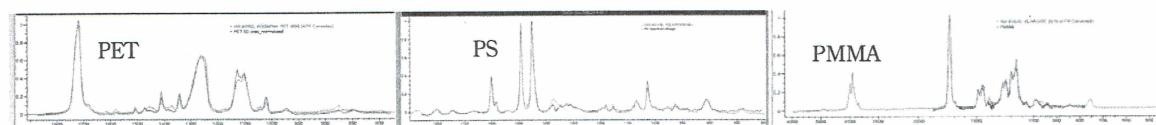
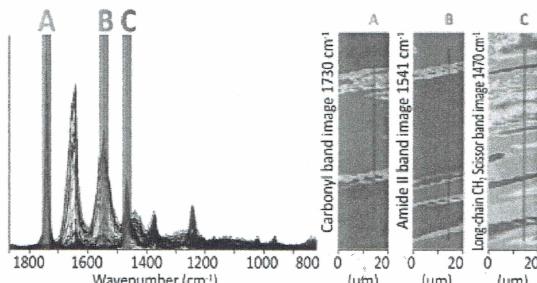


図3 ポリエチレンテレフタレート(PET), ポリスチレン(PS), ポリメチルメタリクリート(PMMA)



イメージA：カルボニル基 ( $1730\text{ cm}^{-1}$ )、イメージB：アミドII ( $1541\text{ cm}^{-1}$ )、イメージC： $\text{CH}_2$  ( $1470\text{ cm}^{-1}$ )

図4 赤外吸収分布イメージ

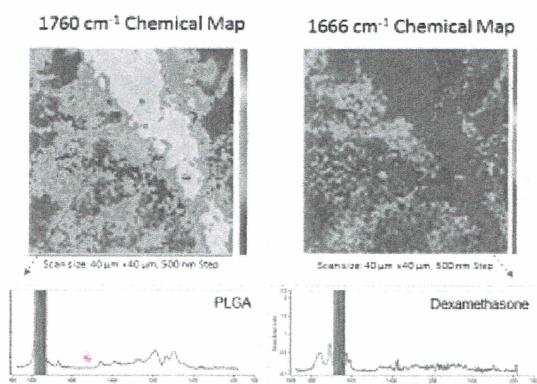


図5 PGLAとデキサメタゾン分布データ

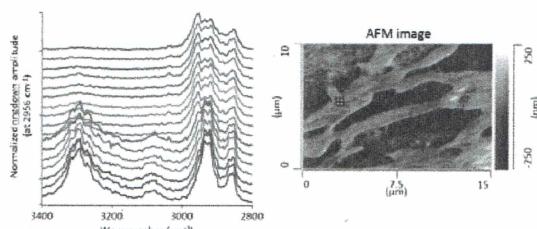


図6 エラストマーとナイロンブレンド境界部

カンチレバー方式アナリシスツールメント社 nanoIR スペクトロスコピーシステムが使用された。

#### 4 おわりに

PTIR 検出赤外分光分析法は空間分解能を飛躍的に向上させた技術で、従来の FT-IR スペクトルと同等なスペクトルが得られることから、これまで困難であったナノスケールにおける化学特性分析とデータ解析が容易に可能になっている。応用性は高分子材料、医薬品、ライフサイエンス、マイクロエレクトロニクス、ヘルスケア、ビューティーケア等の広範囲な分野に及んでいる。

PTIR 検出方式システムはかなり完成度は高くなっているが、今後の課題の一つとして測定波数領域がある。現在、低波数領域は  $850\text{ cm}^{-1}$  が限界であるが、チューナブルパルスドレーザーの更なる低波数帯開発を期待したい。又 IR 測定のみならず、質量分析やラマン分光等

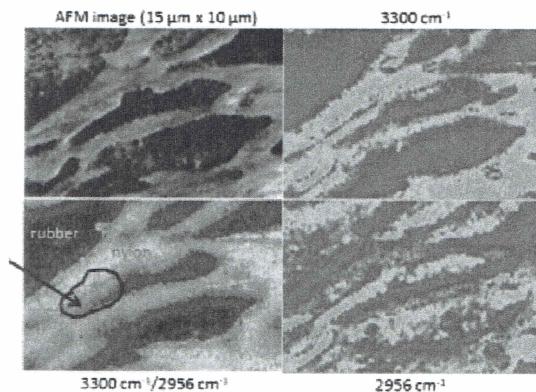
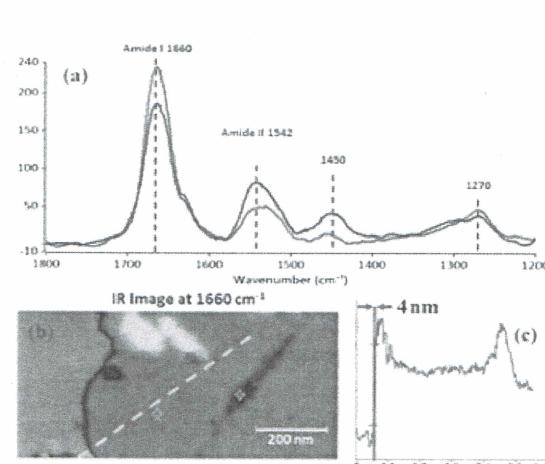


図7 AFM 高さ像と波数



(a)：二箇所におけるスペクトル、(b)：アミドIバンド ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) の赤外吸収イメージ。プロテイン配向性による赤外吸収の差が示されている、(c)：断面プロファイルから分解能が  $4\text{ nm}$  であることが示されている。

図8 モノレーヤーバクテリアメンブレンスペクトルと赤外吸収イメージ測定結果

他の測定技術とのコラボレーションにも期待するところである。

#### 文献

- 1) A. Dazzi : *Optics Letters*, **30**, 2388 (2005).
- 2) A. Dazzi : *Ultramicroscopy*, **107**, 1194 (2007).
- 3) A. Dazzi : *Ultramicroscopy*, **108**, 635 (2008).
- 4) A. Dazzi : "Biomedical Vibrational Spectroscopy", Eds : P. Lasch, J. Kneipp, pp291-312, (2008), (Wiley Hoboken, NJ, USA).
- 5) K. L. Vodopyanov, P. G. Schunemann : *Opt. Lett.*, **28**, 441 (2003).

浦山憲雄 (Norio URAYAMA)  
株日本サーマル・コンサルティング (〒160-0023 東京都新宿区西新宿1-5-11 新宿三葉ビル5F)。nanoTA, nanoIR 等のマーケティングと応用開発。  
E-mail : n-urayama@thermconsult.co.jp