

ナノスケール赤外分光法

馬殿 直樹*

Nanoscale Infrared Spectroscopy

Naoki BADEN*

Abstract

Infrared (IR) spectroscopy is one of the major methods for chemical structural characterization. However, its spatial resolution is limited to a few micrometers at most due to diffraction limit. Recently, several kinds of nanoscale infrared spectroscopy have been developed based on the combination of a pulsed IR laser illumination and atomic force microscopy (AFM). Among them, AFM-IR (AFM-based IR) spectroscopy has been applied to various kinds of materials from organic to inorganic. In AFM-IR, local infrared absorption is detected through an AFM probe oscillation induced by thermal expansion of a sample after IR laser illumination. Another method named O-PTIR (optical photothermal IR) spectroscopy which utilizes a visible laser instead of an AFM probe to detect IR absorption also has nanoscale, or more correctly sub-micron spatial resolution. Its ability of non-contact signal detection has a potential applicability to in-situ measurements. The principles and applications of AFM-IR and O-PTIR spectroscopy are introduced.

Key Words : nanoscale infrared spectroscopy, photothermal infrared spectroscopy, AFM-IR, O-PTIR, chemical structural characterization

1. はじめに

トライボロジーにおいて接触界面や摩擦面、表面コーティング膜等の組成や官能基量などの化学的な性情を把握することは重要である。赤外分光法は極性官能基に感度が高く、ラマン分光法とともに化学構造分析法として汎用されている。微小部の分析には顕微赤外分光法が汎用されているが、光は波長程度以下には集光できないという回折限界により空間分解能は3~10 μm に制限されるため、ナノスケールの極微小領域への適用は困難である¹⁾。

近年、赤外レーザとAFM (Atomic Force Microscopy) 技術を組み合わせることで、ナノスケールの空間分解能を有する赤外分光法がいくつか開発され装置が市販されてきている^{2~4)}。主なものとして、(i)熱膨張検出型^{5~8)}、(ii)散乱近接

場光検出型^{9,10)}、(iii)光誘起双極子間引力検出型¹¹⁾の三つが挙げられる。(i)はAFM-IR (AFM based IR) と呼ばれ、後述するように、赤外光吸収を試料の熱膨張として検出する手法である。熱膨張を先端径数十nmのAFMプローブで捉えることでナノスケールの空間分解能が達成される。(ii)はs-SNOM (scattering Scanning Near-field Optical Microscopy) と呼ばれ、AFMプローブ先端に赤外光を照射した際にプローブ先端に局所的に発生する近接場光を用いて試料を照射し、近接場光が試料表面で散乱されて発生する散乱光から赤外吸収情報を得る手法である。近接場光の広がりがAFMプローブ先端径程度であるため、ナノスケールの空間分解能および表面分析が可能となる。(iii)はPiFM (Photo-induced Force Microscopy) と呼ばれ、赤外光を照射した際にAFMプローブ先端と試料表面に誘起される双極

(株)日本サーマル・コンサルティング 分析技術部 (〒160-0023 東京都新宿区西新宿1丁目5-11 新宿三葉ビル5F)
Analysis Laboratory, Nihon Thermal Consulting Co., Ltd. (Shinjyuku Mitsuba Bldg., 5F, 5-11, Nishi-Shinjyuku 1-chome, Shinjyuku-ku, Tokyo 160-0023)

* Corresponding author : E-mail: n-baden@thermconsult.co.jp

子間に働く微弱な引力を AFM プローブで検出することで赤外吸収の情報を得る手法である。AFM プローブ先端が試料最表面 10nm 程度以内に近づいた場合にのみ引力が検知されるため、ナノスケールの空間分解能および高い表面感度が得られる。AFM-IR と PiFM は AFM プローブ、s-SNOM は光検出器により信号を検出する。

AFM-IR は、試料の光吸収現象を直接利用している点で、3 手法の中で最もシンプルな原理であり、信号解釈に従来の赤外分析の知見が利用できることから汎用されている。一方、s-SNOM と PiFM は信号に複素屈折率の虚部だけでなく実部も関わってくるため、吸収現象を直接検出しているわけではない。このため、得られるスペクトルが単純には従来の赤外分析と比較できない場合があり注意深く考察する必要がある。本稿では、有機から無機材料まで応用測定報告の多い AFM-IR について、原理と応用例およびトライボロジー分析に適用するにあたっての現状の課題を解説する。

また、近年、AFM-IR と類似の原理で AFM ではなく可視レーザー光をプローブとして用いる O-PTIR (Optical Photothermal IR) という手法も開発されている^{12, 13)}。分解能はサブミクロンであるが、非接触測定やセンチメートルオーダの大面积のマッピングができるなどのメリットを有している。この O-PTIR についても原理と測定例を紹介する。

2. AFM-IR

2.1 原理

従来の赤外分光法は、赤外光の吸収を光強度変化として検出していたが、AFM-IR は試料の熱膨張として検出する。試料が赤外光を吸収すると、吸収した光エネルギーはすぐに熱に変換され試料が熱膨張する。熱膨張の検出に高さ方向の分解能に優れた AFM を利用していることから、AFM-IR と呼ばれる。同様の原理で赤外以外の波数領域の吸収測定も可能であり、一般名としては PT-IR (Photothermal Induced Resonance) と呼ばれる²⁻⁶⁾。

基本的な装置構成を図 1 に示す。光源には

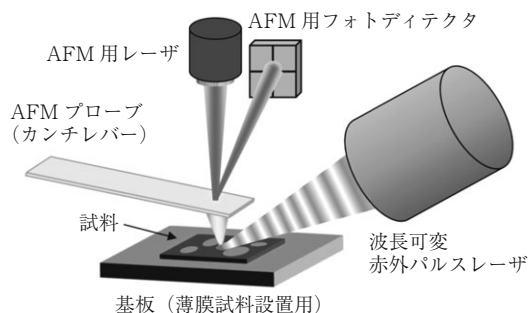


図 1 AFM-IR の一般的な装置構成図〔出典：文献 2〕

OPO レーザや QCL といった波長可変赤外パルスレーザーが用いられ、試料の斜め上方から照射される。試料が赤外光を吸収して熱膨張すると、試料表面に接触させた AFM プローブ（通常はカンチレバー型）が跳ね上げられ振動する（図 2）。その振動の振幅が吸光度に比例する^{5, 6)}。試料が光を吸収しない場合は、カンチレバーは励振されない。AFM プローブの振動は、一般的な AFM と同様に光でこの Deflection 信号（プローブ背面に照射されるレーザーの反射光の位置変化）として 4 分割フォトディテクタで検出される（図 1）。試料表面での赤外レーザー光のスポット径は比較的大きく 50～100 μm 程度であるが、その中の局所的な熱膨張を先端径が数十 nm の AFM プローブで場所選択的に検出するため、ナノスケールの高空間分解能が得られる。

AFM-IR 信号には、Deflection 信号の振動プロファイルの最大値と最小値の差 (IR-Peak, 図 3(a)) あるいはそのフーリエ変換信号のピーク高さ (IR-Amplitude, 図 3(b)) が用いられる。照射する赤外レーザーの波長（波数）を掃引しながら、

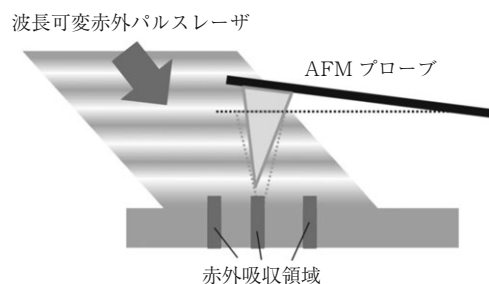


図 2 AFM-IR の検出原理〔出典：文献 2〕

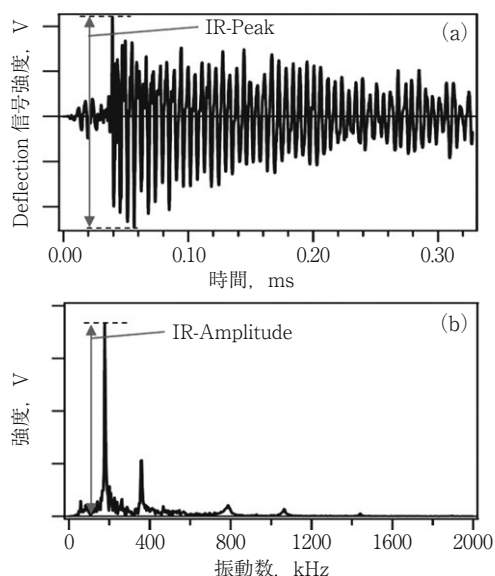


図3 Deflection 信号(a)とそのフーリエ変換信号(b). 図中に示した IR-Peak, IR-Amplitude が AFM-IR の信号強度として用いられる.

縦軸に IR-Peak または IR-Amplitude をプロットすることで, AFM-IR スペクトルが得られる(図4). 複数の樹脂について, AFM-IR スペクトルが従来の赤外吸収スペクトルと一致することが示されている¹⁴⁾. 測定波数範囲は用いるレーザーで決まり, 800~4000 cm^{-1} まで各種レーザーが使用可能である.

ステージ(試料)を走査することで特定波長(波数)での IR 吸収強度像が得られる. 最近では波長掃引速度の速いレーザーが開発され, 各点でスペクトルを取得するマッピング測定(ハイパースペクトラル測定)も可能となっている.

AFM-IR では, IR 像取得時に表面高さ像も同時に得られる. コンタクトモードとタッピング

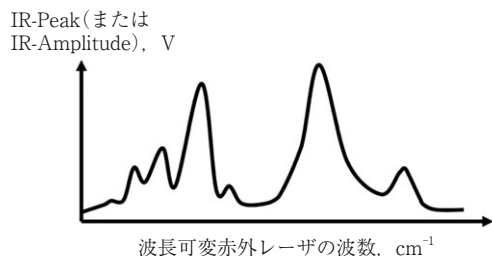


図4 AFM-IR スペクトルの取得原理

モードのいずれも可能である. IR 像と表面高さ像に加えて, コンタクトモードではカンチレバーの共振周波数像が, タッピングモードでは位相像が得られる. これらは試料表面の硬さや粘弾性といった機械特性分布の情報を反映することから, AFM-IR のマッピング測定により, 化学構造分布, モルフォロジー, 機械特性分布の情報を同時に得ることができる.

AFM-IR の空間分解能は, AFM プローブ先端と試料表面の接触面積, および, 試料の水平方向の熱拡散距離で決定される. 高空間分解能を達成するために, 試料を薄片化し熱伝導性の良い基板上に密着させて, 水平方向の熱の拡がりを抑えるという方法がよく用いられる. 空間分解能は約 9~20 nm が報告されている^{4, 6, 7)}.

AFM-IR は熱膨張を利用する点で, 試料の熱ダメージや薄膜試料での検出感度不足が懸念されるが, Resonance Enhance Mode により高感度検出が可能となっている⁷⁾. Resonance Enhance Mode は赤外パルスレーザーの繰返し周波数とカンチレバーの共振周波数を一致させることで共鳴によりプローブ振動を増幅させる. これにより, 試料の温度上昇は 10℃ 以下に抑えられ, 厚さ数 nm の単分子膜も測定可能となっている⁷⁾.

2.2 測定例

AFM-IR は基礎研究から産業分野での研究開発まで幅広く用いられており, 材料の有機・無機を問わず, 各種ポリマー, バイオ, 医薬, デバイス, 半導体など多岐にわたる測定例が報告されている^{2~8)}.

AFM-IR のトライボロジーへの適用例としては, 基板表面の分析や, 基板上薄膜やコーティング膜の分析が考えられる. 基板上のコーティング膜のモデルとして, 金基板上のポリエチレングリコール(PEG)単分子膜の測定例を図5に示す. 表面高さ像においてサイズ数百 nm 以下, 厚さ約 3 nm の PEG ドメインが確認される. PEG ドメインで得られた AFM-IR スペクトルでは, 従来の FT-IR スペクトルと同様に PEG に特徴的な CH_2 や C-O-C 結合のピークが観測されている. CH_2 由来の 1340 cm^{-1} の IR 吸収強度像と高さ像のドメイン部が対応していることから, 高い空間

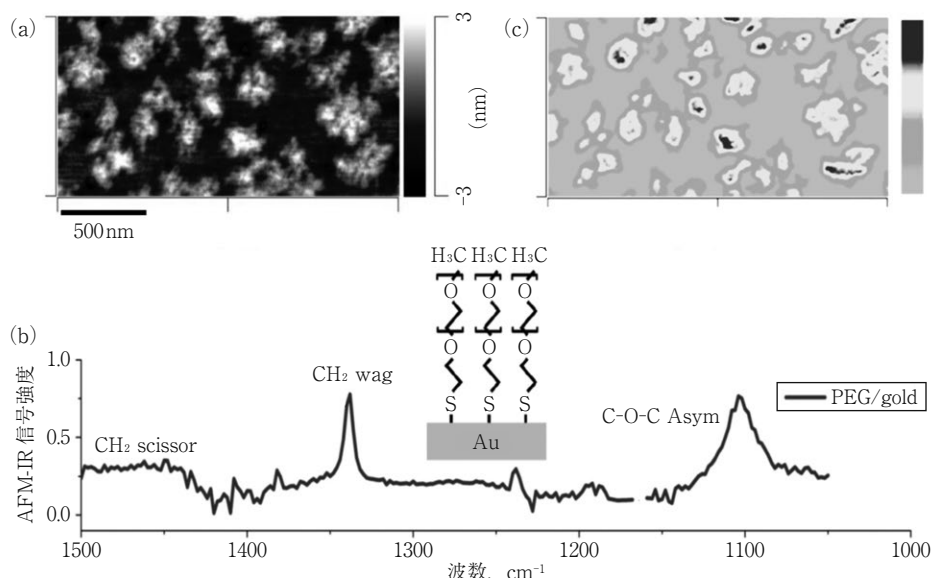


図5 金コート基板上のポリエチレングリコール(PEG)単分子膜の(a)高さ像, (b)ドメインの AFM-IR スペクトル, (c)1340 cm^{-1} の IR 吸収強度像 [Copyright Anasys Instruments]

分解能で PEG の IR 吸収信号を取得できていることがわかる. このように AFM-IR により, 表面被覆状態の均一性や組成分布情報をナノスケールで得ることができる. 他の測定例として, 摩擦低減や防錆用途で作製された化学修飾グラフェンナノ粒子について, 金属基板への塗布後の分散状態と化学修飾状態を AFM-IR で調べた報告や¹⁵⁾, 医療用の高分子ファイバ表面の潤滑剤の分析報告¹⁶⁾等がある.

AFM-IR は, 赤外分析や表面形状測定だけでなく, AFM プローブを専用のものに変更すれば, 粘弾性測定 (位相像, ロレンツコンタクトレゾナンス (LCR), フォースカーブ測定, フォースモジュレーション) や熱特性測定 (軟化点, 熱伝導性分布), 電気特性測定もナノスケールで可能である. カーボンファイバとエポキシ樹脂界面について, 硬さ測定 (LCR) と AFM-IR 測定を実施した例¹⁷⁾や, ハイインパクトポリプロピレンのナノドメイン¹⁸⁾や積層膜¹⁴⁾について硬さ測定 (LCR) と熱測定 (nanoTA), AFM-IR 測定を併用した例がある. 偏光回転子や温度ステージ, 環境チャンバを用いることで, 配向分析¹⁹⁾や劣化解析²⁰⁾なども可能である.

2.3 課題

AFM-IR をトライボロジーに応用する際の課題として, 次の 3 点が考えられる. 1 点目は AFM 測定ができる程度の表面平滑性が必要であり, 2, 3 μm 以下の凹凸を有する平滑表面分析に限定される点である. 2 点目は, AFM-IR は接触測定であるという点である. しゅう動部分析ではその場測定が理想的であるが, AFM-IR は AFM プローブと試料表面の繊細な位置制御が必要であるため, しゅう動部のその場測定は現状困難である. 最後は, 潤滑油等の液体試料は AFM プローブに付着するため分布測定が困難であるという点である. これらの課題を克服できる手法として, O-PTIR を次に紹介する.

3. O-PTIR

3.1 原理

O-PTIR は, AFM-IR と同様に試料の光熱変換を利用して光吸収を検出する. 違いは検出方法である. O-PTIR は AFM プローブではなく, 可視レーザーを用いる (532 nm 等). 可視レーザーを赤外レーザーと同軸で入射し, 180 度方向に反射してくる可視レーザー光強度を検出する. 試料が赤外光を

吸収すると、試料表面の熱膨張あるいは温度上昇による屈折率変化により、検出される可視レーザーの反射光強度が変化する（図6）。その変化量がO-PTIR信号となる。O-PTIRスペクトルは照射する赤外レーザーの波数を掃引することで得られ、多くのポリマーに対してFT-IR透過スペクトルと一致することが報告されている¹²⁾。

空間分解能は可視レーザーのスポットサイズ程度であり、サブミクロンとなる。AFM-IRに比べると空間分解能は若干劣るが、O-PTIRの優位な点としては、AFMプローブを用いないので非接触である点、ステージがピエゾ駆動でないため大面積（10センチ四方等）のマッピング測定が可能である点などが挙げられる。試料表面に求められる平滑性の制約もAFM-IRほど厳しくない。

AFM-IRおよび従来の赤外全反射（ATR）法と異なり非接触であるため、その場測定への応用可能性が高い。また、従来の顕微赤外分光法では、反射モードにおいてスペクトルが歪む場合があったが、O-PTIRでは反射測定配置でも歪みのない透過スペクトルと同等のデータが得られる。ラマン分光法では困難な蛍光試料でも測定可能である。

3.2 測定例

O-PTIRは非接触分析であるため、AFM-IRでは測定不可能な液体試料でも測定が可能である。アルミ基板上に塗布したポンプオイルのO-PTIRスペクトルを図7に示す。また、蛍光性材料であ

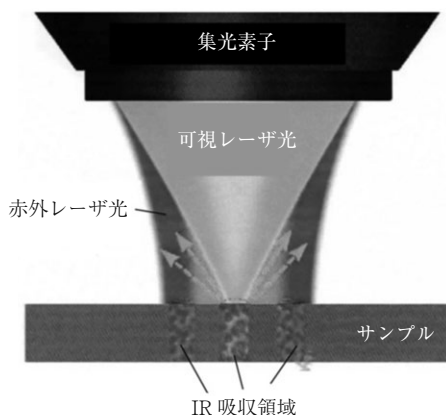


図6 O-PTIRの原理の模式図 [Copyright Photothermal Spectroscopy, Inc.]

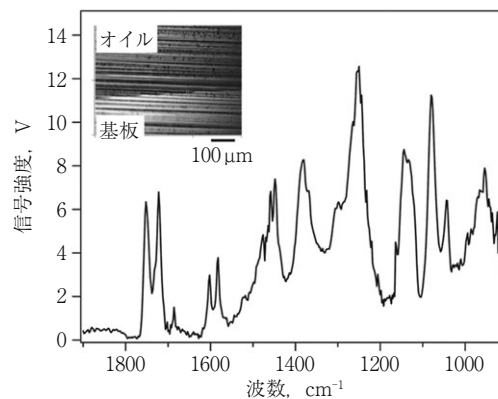


図7 アルミ基板上のポンプオイルの光学顕微鏡像とO-PTIRスペクトル

るポリイミド（カプトンテープ）のO-PTIRスペクトルを図8に示す。いずれも反射配置で測定しているが、歪みのないスペクトルが得られている。その他、多層膜¹²⁾や生体分子¹³⁾、薬剤²²⁾の分析報告がある。

4. おわりに

IRレーザーの進歩とAFMや可視レーザーを利用した新規検出技術の開発により、ナノスケールの赤外分光分析が可能となってきた。従来の赤外光源は放射光や自由電子レーザーなどの大規模な装置であったが、近年コンパクトで高強度なQCLレーザーやOPOレーザーが開発されたことで、AFM-IR、O-PTIRともに研究室レベルで設置可能なサイズの装置が市販され、汎用性が格段に向

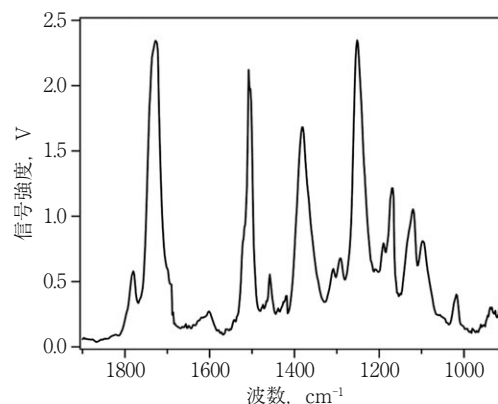


図8 ポリイミドテープのO-PTIRスペクトル

上してきている。いずれの手法も既存の FT-IR スペクトルデータベースやこれまでのデータ解析時の知見が活かせるというメリットがある。

AFM-IR は AFM を基盤としているため、IR 分析だけでなく、同時に、表面形状や硬さ、熱伝導性分布、軟化点測定も可能という特長があり、ナノスケールで複合分析ができるという点でトライボロジーのような複雑な現象解明に有用であると考えられる。O-PTIR は、空間分解能はサブミクロンであるが、非接触であるため、その場測定への適用可能性がある。ナノスケール赤外分析法は近年目覚ましい発展を遂げており、それに合わせて適用分野や材料も拡大している。トライボロジー分野にも新たな知見がもたらされることを期待したい。

文 献

- 1) 西岡・寺前：顕微赤外分光法（実用分光法シリーズ）第 2 章、アイビーシー（2003）。
- 2) 馬殿：光熱変換による熱膨張を利用したナノスケール赤外分光法：AFM-IR、分光研究, **67** (2018) 119.
- 3) L. XIAO & Z. D. SCHULTZ : Spectroscopic Imaging at the Nanoscale: Technologies and Recent Applications, *Anal. Chem.*, **90** (2018) 440.
- 4) A. CENTRONE : Infrared Imaging and Spectroscopy Beyond the Diffraction Limit, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **8** (2015) 101.
- 5) A. DAZZI, C. B. PRATER, Q. HU, D. B. CHASE, J. F. RABOLT & C. MARCOTT : AFM-IR: Combining Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy for Nanoscale Chemical Characterization, *Appl. Spectrosc.*, **66** (2012) 1365.
- 6) A. DAZZI & C. B. PRATER : AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 5146.
- 7) F. LU, M. JIN & M. A. BELKIN : Tip-Enhanced Infrared Nanospectroscopy via Molecular Expansion Force Detection, *Nat. Photonics*, **8** (2014) 307.
- 8) J. MATHURIN, E. PANCANI, A. DENISET-BESSEAU, K. KJOLLER, C. B. PRATER, R. GREF & A. DAZZI : How to Unravel the Chemical Structure and Component Localization of Individual Drug-Loaded Polymeric Nanoparticles by Using Tapping AFM-IR, *Analyst*, **143** (2018) 5940.
- 9) B. POLLARD, F. C. B. MAIA, M. B. RASCHKE & R. O. FREITAS : Infrared Vibrational Nanospectroscopy by Self-Referenced Interferometry, *Nano Lett.*, **16** (2016) 55.
- 10) F. KEILMANN & R. HILLENBRAND : Near-Field Microscopy by Elastic Light Scattering from a Tip, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **362** (2004) 787.
- 11) H. U. YANG & M. B. RASCHKE : Resonant Optical Gradient Force Interaction for Nano-Imaging and Spectroscopy, *New J. Phys.*, **18** (2016) 053042.
- 12) J. A. REFFNER : Advances in Infrared Microspectroscopy and Mapping Molecular Chemical Composition at Submicrometer Spatial Resolution, *Specrosc.*, **33** (2018) 12.
- 13) D. ZHANG, C. LI, C. ZHANG, M. N. SLIPCHENKO, G. EAKINS & J. X. CHENG : Depth-Resolved Mid-Infrared Photothermal Imaging of Living Cells and Organisms with Submicrometer Spatial Resolution, *Sci. Adv.*, **2** (2016) e1600521.
- 14) C. PRATER, K. KJOLLER, D. COOK, R. SHETTY, G. MEYERS, C. REINHARDT, J. FELTS, W. KING, K. VODOPYANOV & A. DAZZI : Nanoscale Infrared Spectroscopy of Materials by Atomic Force Microscopy, *Microsc. Anal.*, **24** (2010) 5.
- 15) A. WOLK, M. ROSENTHAL, S. NEUHAUS, K. HUBER, K. BRASSAT, J. K. N. LINDER, R. GTOEHE, G. GRUNDMEIER, W. BREMSER & R. WILHELM : A Novel Lubricant Based on Covalent Functionalized Graphene Oxide Quantum Dots, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 5843.
- 16) A. DAZZI, J. SAUNIER, K. KJOLLER & N. YAGHOUBI : Resonance Enhanced AFM-IR: A New Powerful Way to Characterize Blooming on Polymers Used in Medical Devices, *Int. J. Pharm.*, **484** (2015) 109.
- 17) C. MARCOTT, M. LO, E. DILLON, K. KJOLLER & C. PRATER : Interface Analysis of Composites Using AFM-Based Nanoscale IR and Mechanical Spectroscopy, *Microsc. Today*, **23** (2015) 38.
- 18) F. TANG, P. BAO, A. ROY, Y. WANG & Z. SU : In-Situ Spectroscopic and Thermal Analyses of Phase Domains in High-Impact Polypropylene, *Polymer*, **142** (2018) 155.
- 19) K. HINRICHS & T. SHAYKHUTDINOV : Polarization-Dependent Atomic Force Microscopy-Infrared Spectroscopy (AFM-IR): Infrared Nanopolarimetric Analysis of Structure and Anisotropy of Thin Films and Surfaces, *Appl. Spectrosc.*, **72** (2018) 817.
- 20) S. MORSCH, P. D. BASTIDAS & S. M. ROWLAND : AFM-IR Insights into the Chemistry of Interfacial Tracking, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 24508.
- 21) P. NGUYEN-TRI : Nanoscale Analysis of the Photodegradation of Polyester Fibers by AFM-IR, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **371** (2019) 196-204.
- 22) C. LI, D. ZHANG, M. N. SLIPCHENKO & J. -X. CHENG : Mid-Infrared Photothermal Imaging of Active Pharmaceutical Ingredients at Submicrometer Spatial Resolution, *Anal. Chem.*, **89** (2017) 4863.

■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■

馬殿 直樹



1978 年生まれ。京都大学理学部化学専攻卒業。京都大学にて博士(理学)取得。2008 年東レ(株)入社((株)東レリサーチセンターに転出)。2016 年(株)日本サーマル・コンサルティング入社。AFM-IR、O-PTIR の測定と新規アプリケーション開拓に従事。