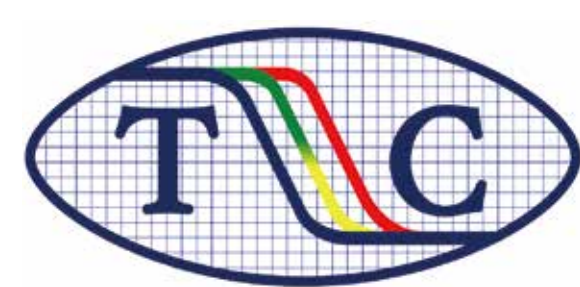


ナノスケール赤外分光法による 高分子構造解析



株式会社日本サーマル・コンサルティング

○馬殿直樹 小林華栄 江尻ひとみ 浦山憲雄

はじめに

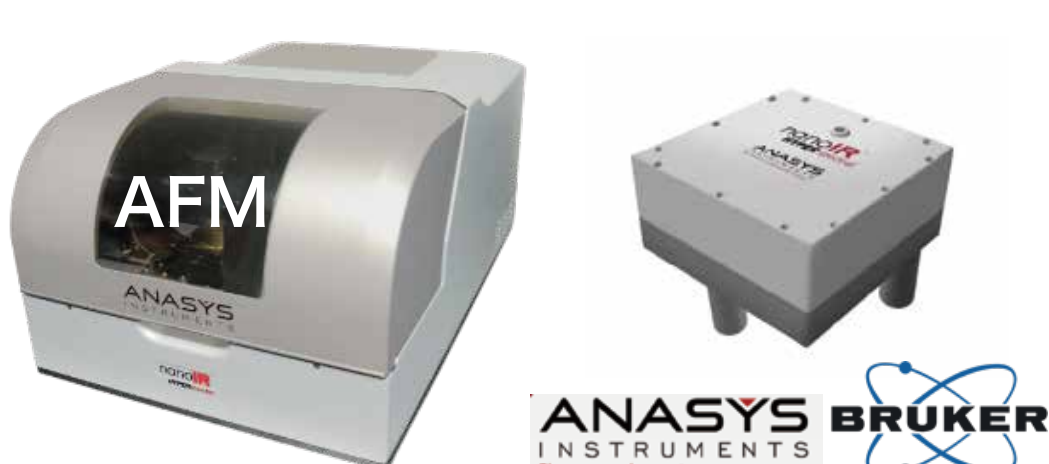
赤外分光法は高分子の構造解析に汎用されている。しかし、回折限界により空間分解能は3~10 μm 程度に制限されていた。近年ナノスケールの空間分解能を有する赤外分析装置がいくつか開発され市販されてきている。このうち代表的な2種類のナノスケール赤外分光装置(AFM-IR (nanoIR)とミラージュ(mIRage))の空間分解能評価結果と応用例を紹介する。

2種類のナノスケール赤外分光装置

nanoIR

(手法名: AFM-IR)

- 光学系
- レーザー



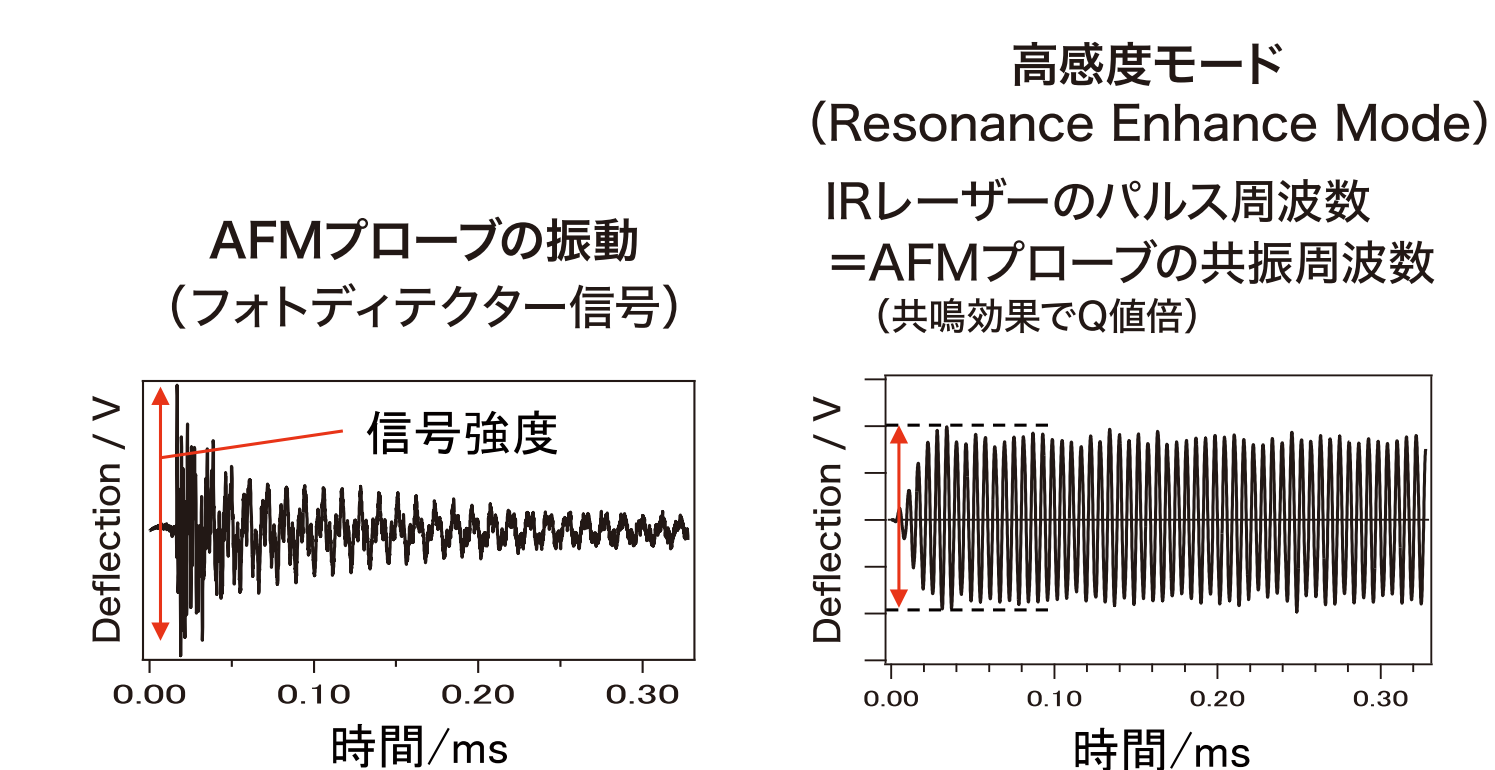
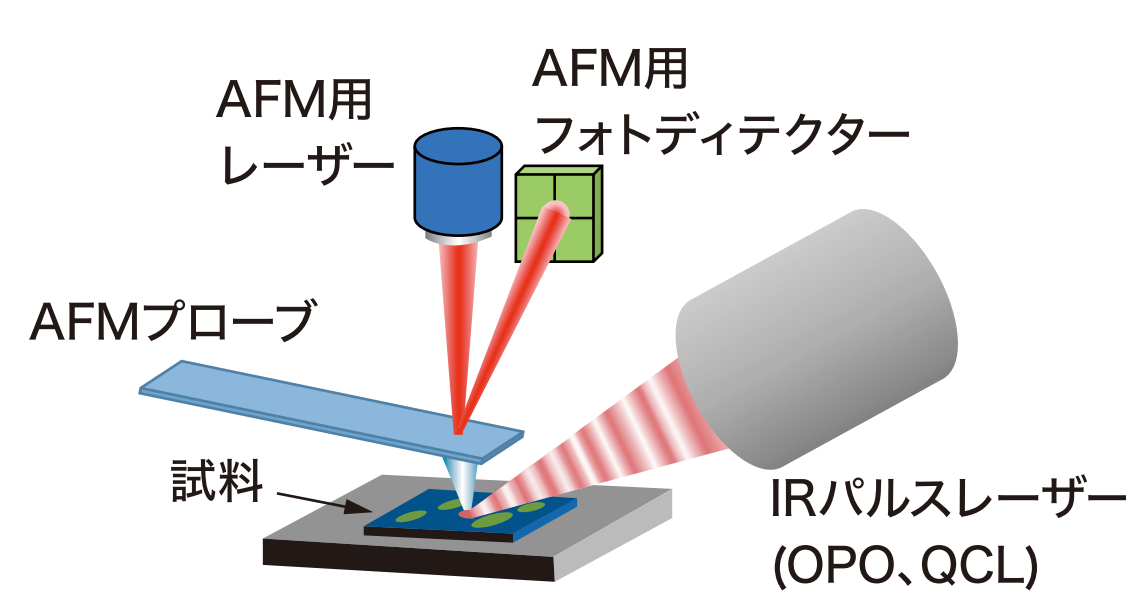
■特徴

- ・最高空間分解能:10nm
- ・多様な分析機能
 - ①AFM-IR
 - ②各種AFMモード
 - ③硬さ・粘弾性測定
 - ④熱測定(nanoTA, SThM)
 - ⑤近接場測定(s-SNOM)

■原理—光吸収を試料の熱膨張として検出する!—

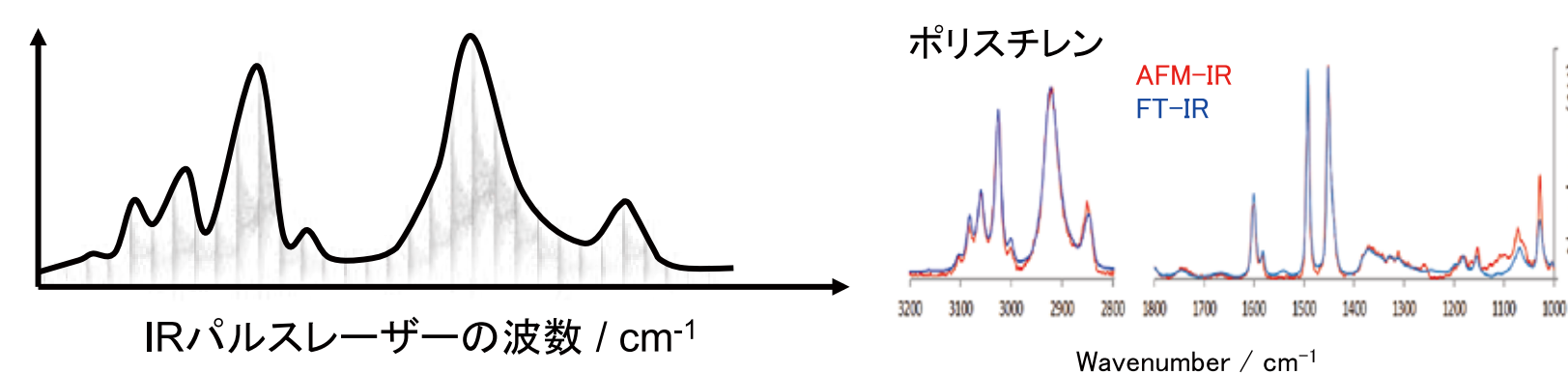
- ①IR光照射によりIR吸収領域が熱膨張。
- ②AFMプローブ先端(直径~10nm)で局所的な熱膨張を検出(高空間分解能)
- ③AFMプローブが振動。振幅が赤外吸収係数に比例する。

■装置模式図



■AFM-IRスペクトル

- ・IRレーザー波長を掃引しながらAFMプローブ振動の最大振幅をプロット
- ・FT-IRのデータと非常によく一致



mIRage

(Photothermal 顕微鏡)



■特徴

- ・サブミクロン空間分解能
- ・簡便な試料前処理
- ・大面積マッピング
- ・非接触

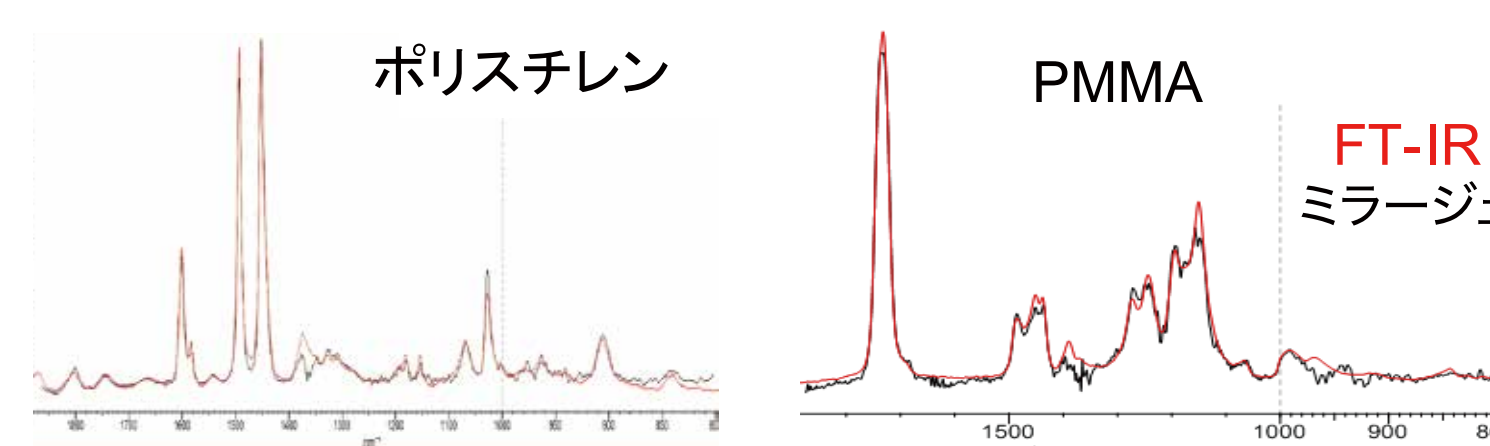
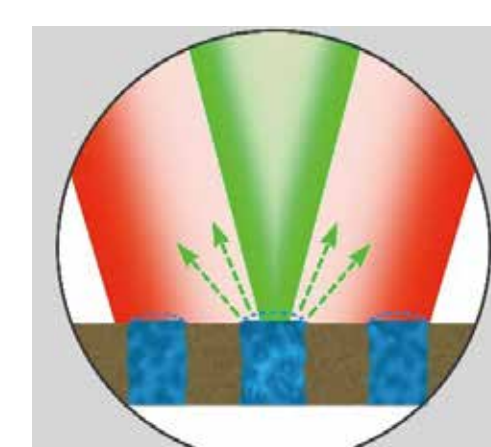
■原理

- AFMプローブの代わりに可視レーザーを用いる—
- ①IR光照射により、熱膨張(あるいは表面温度変化)が生じる。
- ②IRと同軸で可視光プローブレーザーを照射。
- ③プローブレーザーの反射光強度が変化。変化量が赤外吸収に相関。

■ミラージュスペクトル

- ・IRレーザー波長を掃引しながら可視光レーザーの反射強度変化量をプロット
- ・FT-IRのデータと非常によく一致

空間分解能は、可視光プローブの集光スポットサイズ(サブミクロン)

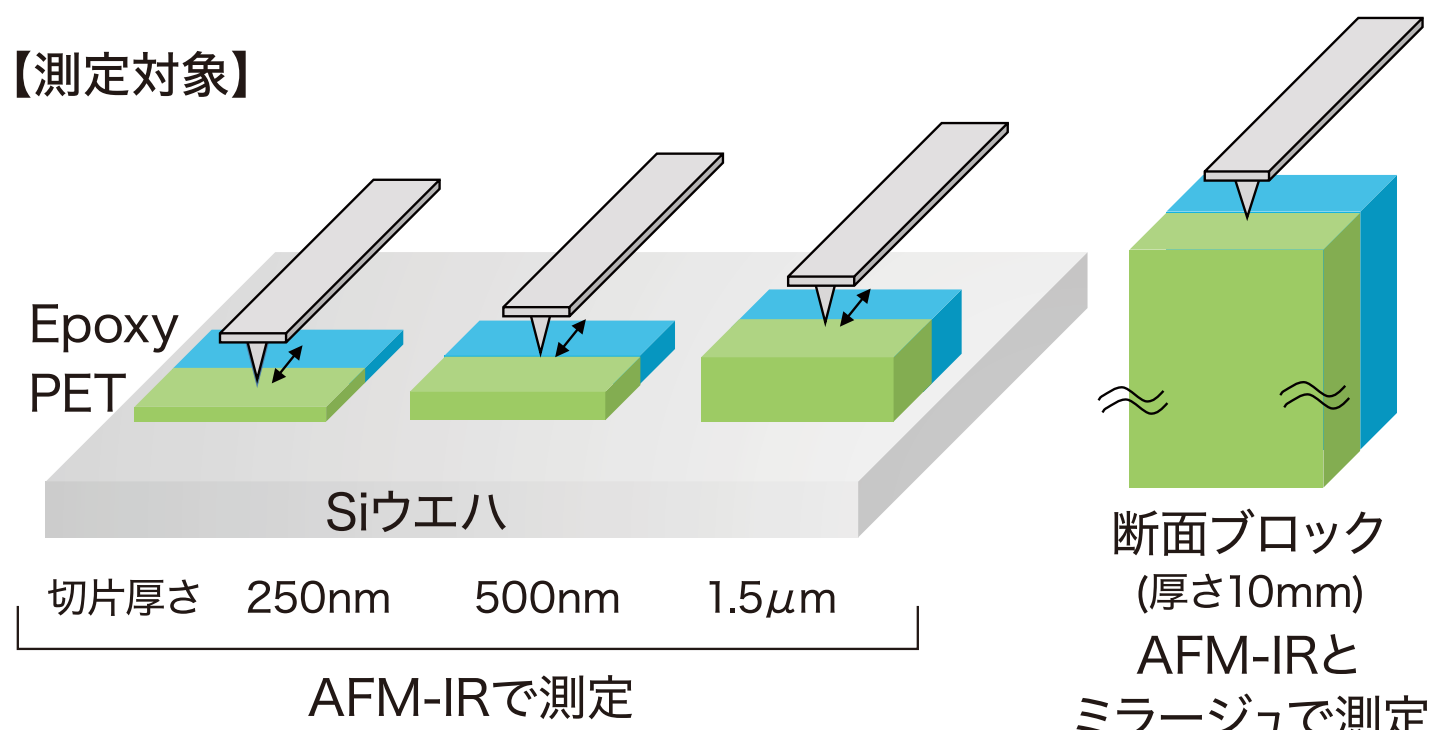


■主なIRレーザー光源

	AFM-IR用	AFM-IR、ミラージュともに使用可能		
レーザー	OPO	FASTspectra QCL	Enhanced OPO	HYPERspectra QCL
波数範囲 (cm ⁻¹)	850-4000	910-1970	2700-4000	780-1850
波数分解能 (cm ⁻¹)	8	≤1	10	≤1
繰り返し周波数 (kHz)	固定(1kHz)	可変	可変	可変

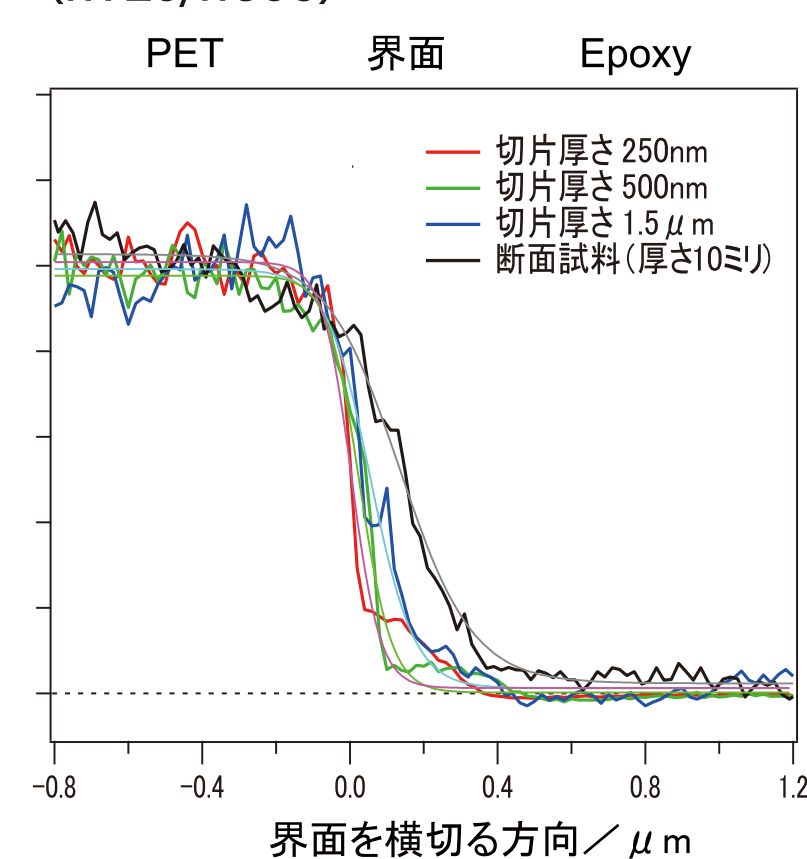
空間分解能評価

■PETとEpoxyの界面で1506cm⁻¹と1720cm⁻¹の強度比変化をモニター

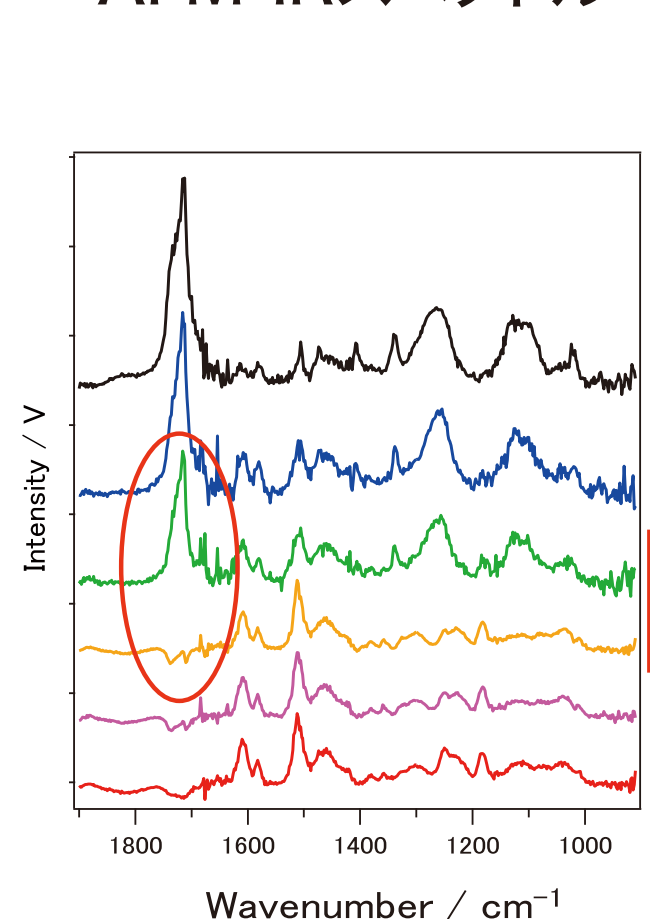


■AFM-IR

ピーク強度比プロファイル (11720/11506)

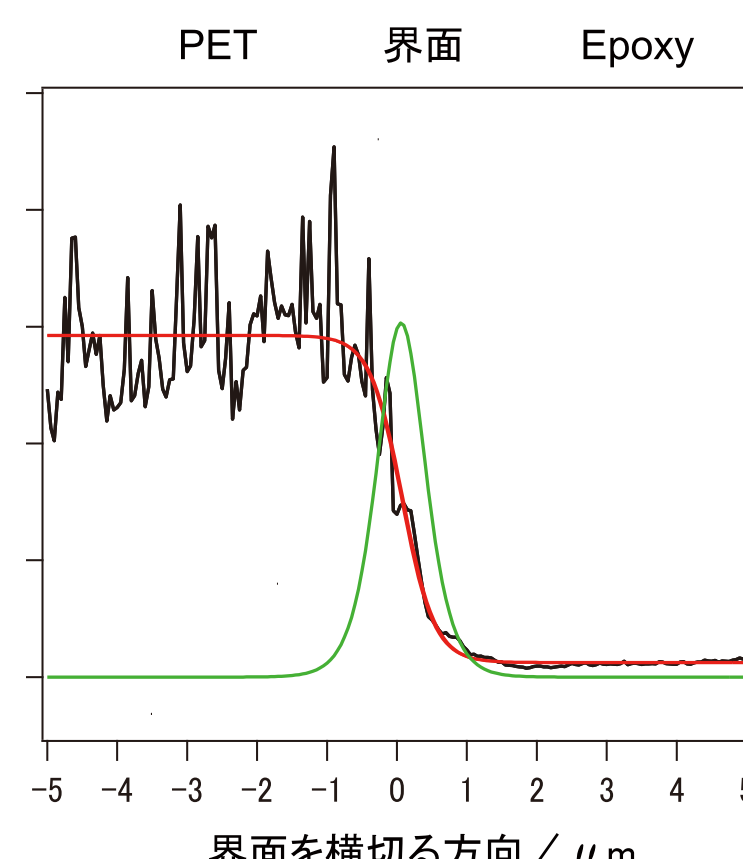


■AFM-IRスペクトル

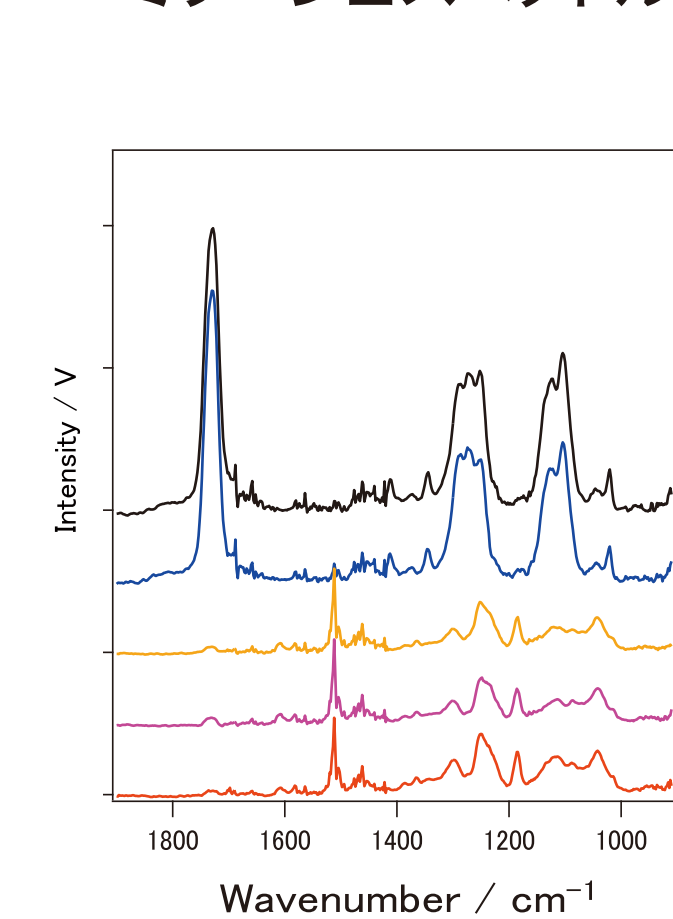


■ミラージュ

ピーク強度比プロファイル (11720/11506)



■ミラージュスペクトル

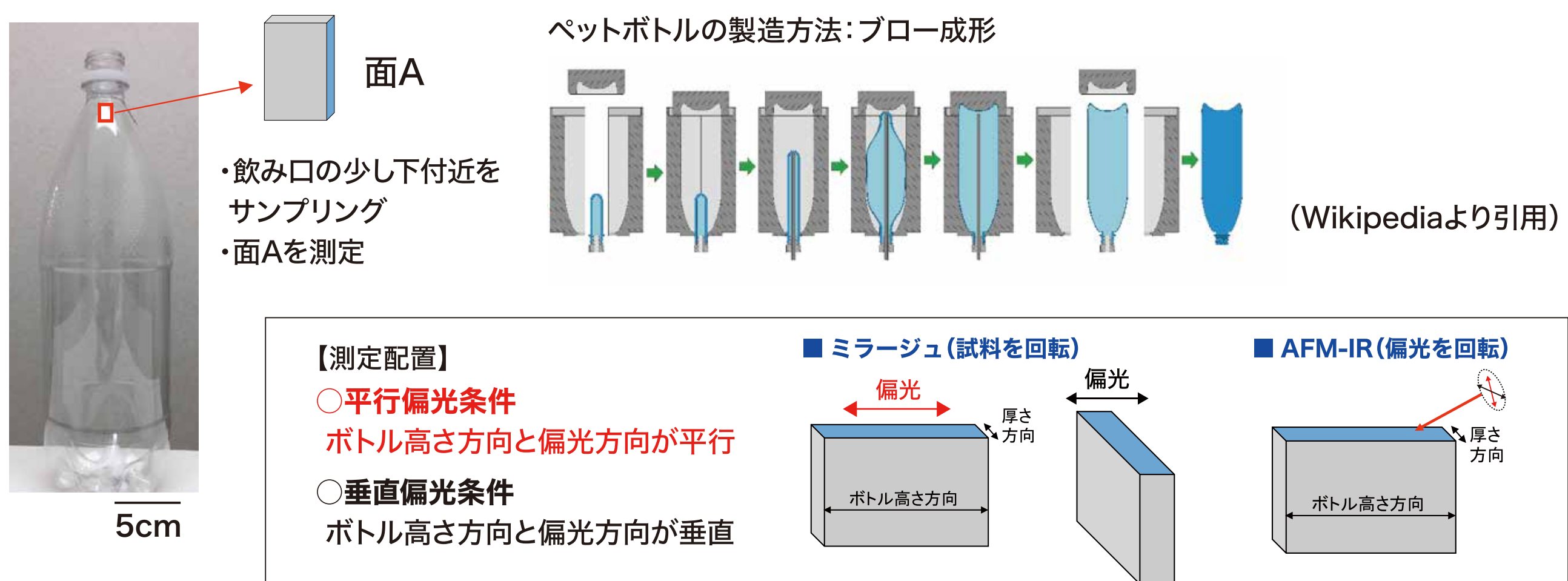


装置	サンプル厚さ	空間分解能
AFM-IR (nanoIR)	250nm	138 nm
	500 nm	155 nm
	1.5 μm	210 nm
ミラージュ	断面 (10 mm)	350 nm
	断面 (10 mm)	820 nm

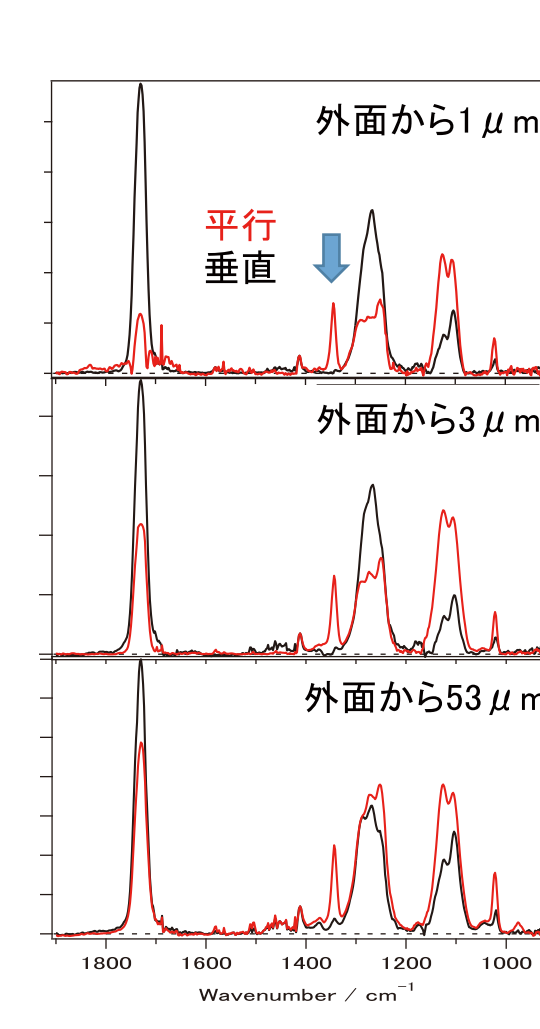
(※)シグモイド関数フィット結果を微分して、その半値幅(FWHM)から空間分解能を評価した。

ペットボトルの厚さ方向配向分析

成形加工条件によって、製品内に配向分布が生じる場合がある。分子配向は製品の硬さや接着性に影響するため分布評価は有用。

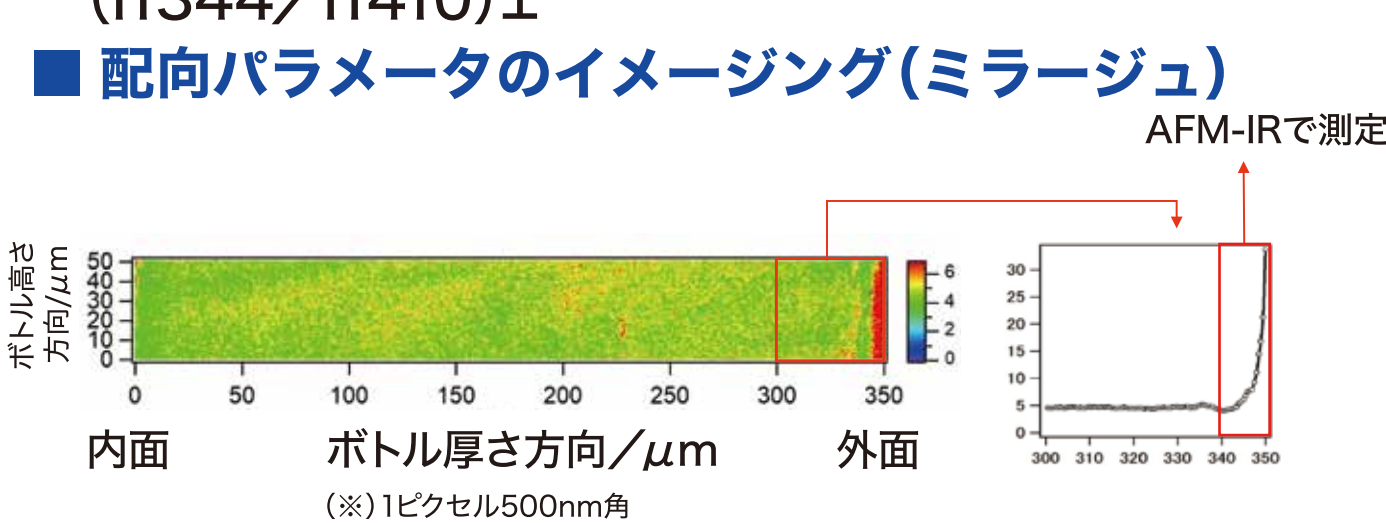


■ミラージュスペクトル

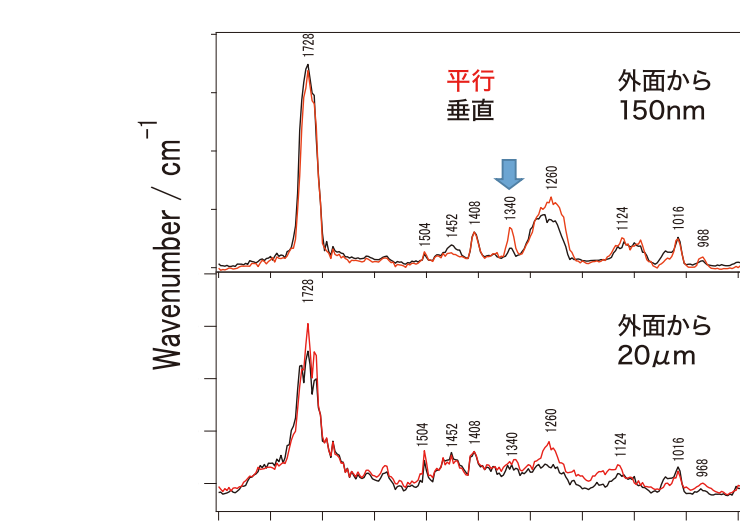


○1344 cm⁻¹ CH₂ wagging (trans, 分子鎖に平行)
○1410 cm⁻¹ 規格化用(芳香環, 非二色性)

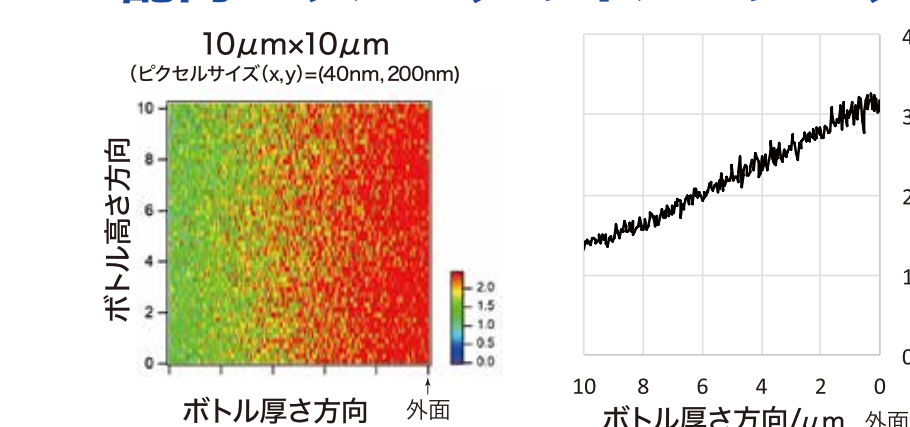
■配向パラメータ (11344/11410) // 値が大きいほど分子鎖がボトル高さ方向に配向していることを表す。
■配向パラメータのイメージング(ミラージュ)



■AFM-IRスペクトル



■配向パラメータのイメージング(AFM-IR)



・ペットボトル外面近傍の約10 μm に高配向度の領域が存在する。
・外面は金型に接触しているため急冷され、成形時の高配向状態が残存したと考えられる。

■まとめ

ミラージュとnanoIR (AFM-IR) により、マクロからナノスケールまで連続して赤外分析が可能になった。ミラージュでまず簡便に分析し、必要に応じてAFM-IRで高空間分解能で分析するなどの組み合わせが考えられる。

