

ナノ赤外分光分析 AFM-IR

横川 雅俊

1 はじめに

赤外分光法 (infrared spectroscopy : IR) は、材料の化学特性評価法として広く知られている分析手法である。しかしながら、その空間分解能は、光の波動性からくる回折限界のため、使用する光源・測定法により多少の違いこそあれ通常 3~10 μm 程度に制限される。一方、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope : AFM) は、片持ちバネ (カンチレバー) の先端に取り付けられた微小な針を用いてイメージングを行う技術であり、試料表面の形状を高い空間分解能で可視化することが可能である。従来、AFM は探針直下にある微細な構造を可視化することができても、その材料を化学的に同定することは困難であった。一方 AFM と IR 技術との融合により開発された atomic force microscope based infrared spectroscopy (以下 AFM-IR、図 1)¹⁾では、数十 nm さらには数 nm という極めて高い空間分解能で試料表面の赤外分光分析を行い、その化学組成及び構造を明瞭に識別できるようになった。ここにおいて、ナノスケールの構造、化学構造、機械特性等を絡めた複合的視野から材料研究を俯瞰することが可能となる。

2 AFM-IR の基本原理

AFM-IR は、光熱変換現象 (photothermal phenomena)



図 1 Bruker 製 AFM-IR nanoIR3 の外観

に基づき、光エネルギーの吸収による試料の微小な熱膨張を AFM のシステムを用いて分析する。この試料の膨張量は局所的な光吸収量に比例するため、IR スペクトル測定やイメージングに用いることが可能である。

赤外波長可変パルスレーザー光源から照射された赤外光の波数と試料の分子振動周波数とが共鳴する時、その光エネルギーは当該分子に吸収され、その後、基底状態に戻る際に熱として周囲に放出される。この熱により試料は急激に膨張し、試料直上の AFM 探針を激しく揺さぶる。これを、高さ方向の感度に極めて優れた AFM のシステムを用いて直接検出する。その際のカンチレバーの最大振動振幅値と最小値との差が、その波数における試料の IR 吸光度と比例関係にあることが知られている (式 1)²⁾。

$$\text{カンチレバーの振動振幅} \propto \text{吸光度} \dots\dots\dots(1)$$

ここにおいて、鋭利な AFM 探針が、接触する試料表面における IR 吸収のナノ検出器として機能する。また、照射するパルスレーザーの波数を断続的に掃引しながらその振幅値をプロットすることにより、従来の赤外吸収スペクトルと相関の高い AFM-IR スペクトルを短時間で取得することが可能である。

AFM-IR では、IR 測定における空間分解能が赤外レーザーのスポットサイズに制限されることがなくなったが、代わりに、AFM 探針の先端径 (先端曲率半径 : 10~30 nm) や試料の弾性率、熱伝導度、厚さなどの要因によりその分解能が規定される。検出感度に関しては、熱膨張率が高く、熱伝導率が小さい試料ほど強い AFM-IR 信号が得られ、検出に優位である。一般にポリマー>半導体・無機材料>金属の順で AFM-IR 信号強度が強くなり、特に有機・高分子材料の分析に強い手法と言える。また、近年、量子カスケードレーザー (quantum cascade laser : QCL) などパルス繰り返し周波数が高速かつ波長可変な赤外パルスレーザー光源の使用により、後述する Resonance-enhanced mode や Tapping AFM-IR mode の利用が可能となり、AFM-IR 測定における測定速度と検出感度が大幅に向上している。

3 AFM-IR の高感度・高分解能化の歩み

3.1 Resonance-enhanced AFM-IR

AFM-IR のシグナルを増大させる手法としては、照射する赤外レーザーの出力を上げ対象の熱膨張量を稼ぐアプローチが最初の候補となるが、試料への熱ダメージが問題となる。一方、後に開発された Resonance-enhanced AFM-IR mode³⁾⁴⁾ では、赤外レーザーのパルス繰り返し周波数を AFM 探針-試料間の接触共振周波数と合致するように調整し、振動の共振現象を利用することで、AFM-IR シグナルの著しい増強が得られ、高速・高感度な AFM-IR 測定が可能となっている。Resonance-enhanced AFM-IR mode における測定時の試料温度変化は小さく、10 mK~5 K 程度であることが報告されている³⁾⁴⁾。また、接触共振周波数は試料表面および内部の粘弾性特性を反映しており、表面化学特性に加え機械特性の同時マッピングも可能である。

3.2 Tapping AFM-IR

Resonance-enhanced AFM-IR mode は AFM のコンタクトモードを基礎とする測定方法であるため、一般に柔らかく動きやすい試料、そして吸着性のある試料の測定が困難である。こうした問題の克服を目指し開発されたのが、Tapping AFM-IR mode⁵⁾ である (図 2)。Tapping AFM-IR mode においても、通常の AFM タッピングモードと同様にして、カンチレバーをその“自由共振周波数”付近で励振し探針と試料とが断続的かつ瞬間的に接触することにより測定における水平方向の相互作用 (摩擦力など) の影響を排除している。Tapping AFM-IR mode では、ここにより高い“繰り返しパルス周波数”の IR レーザーを照射する。カンチレバー振動とレーザーパルス振動、この二つの振動波形を掛け合わせることで新たな周波数を生成し、これを

もってカンチレバーの高次振動モード (図 3) を励起するのが特徴である。具体的には、IR パルス繰り返し周波数 (f_m) を、AFM カンチレバーの基本振動モードの周波数 (自由共振周波数, f_1) と 2 次固有モードの共振周波数 (f_2) との差に設定する (式 2)。すると、タッピング動作 (斥力領域) 中における探針-試料間相互作用の非線形性により、駆動ピエゾによるカンチレバー励振周波数 (f_1) と赤外パルス光励起による試料の光熱膨張・収縮の周波数 (f_m) とが混合され、その和周波数を持ってカンチレバーの高次振動モードを励起する。

$$\text{【共鳴条件】 } f_1 + f_m = f_2 \dots\dots\dots (2)$$

ここにおいて、カンチレバーの基本振動モードは表面形状検出用に、高次振動モードが IR 吸収の検出用に用いられ、ロックイン検波により f_2 の振幅・位相を抽出することで IR 吸収の高感度検出が実現される。また、この Tapping AFM-IR 信号は、探針と試料との接触時の局所的なシグナル (試料の光熱膨張等) 及び AFM 探針の曲率半径にのみ支配されるため、高い空間分解能を獲得できる。

こうした装置面及び測定法の改良に加え、金属で被覆された AFM 探針を使用することで、lightning rod 効果

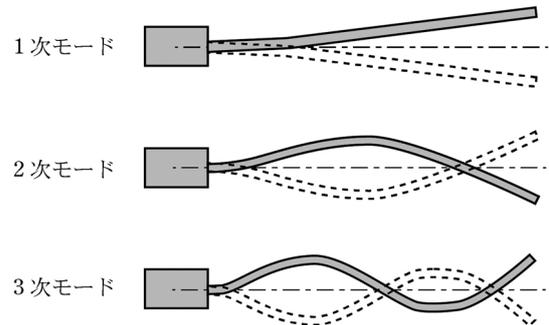


図 3 カンチレバーの振動モード



図 2 Tapping AFM-IR

による探針先端部における局所的な電場増強効果を利用することも可能である。これらの組み合わせにより、厚さ 10 nm の試料に対しても AFM-IR スペクトルを取得することが可能である。さらに、金属基板上に薄膜サンプルを堆積させた場合、電場の局所的増強がさらに高まり、1 nm 以下の薄膜試料までもが測定対象となる。

3.3 Surface sensitive mode

通常の AFM-IR においては、回折限界を超えて照明光を絞ることはなく、試料表面上の比較的広範囲にそしてその深部までもが赤外光に照らされている。ナノスケールの IR 空間分解能を有すとされる AFM-IR ではあるが、それは水平方向の話であり、鉛直方向に関するデータの解釈には注意が必要である。例えば、エポキシ樹脂の薄膜を分析した場合、測定モード及び条件にも依存するが、通常 1 μm より深い領域からのシグナルをも検出することが可能であり、こうした深部からのシグナルの積算により吸収係数の小さなピークも明瞭に捉えることが可能である。一方で、吸収係数の大きなピークのシグナルが飽和してしまう場合や、IR イメージングにおける水平分解能の低下に繋がる場合がある。また、均一系でない試料におけるデータの解釈も難解である。通常、こうした問題は、薄片化試料を作製することで回避出来るが、薄片化試料の作製自体が高い技術レベルを要し、AFM-IR 測定におけるハードルの一つとなっている。

Surface sensitive mode (ss mode) は、深さ数 10 nm という最表面層からの化学情報のみを抽出し、スペク

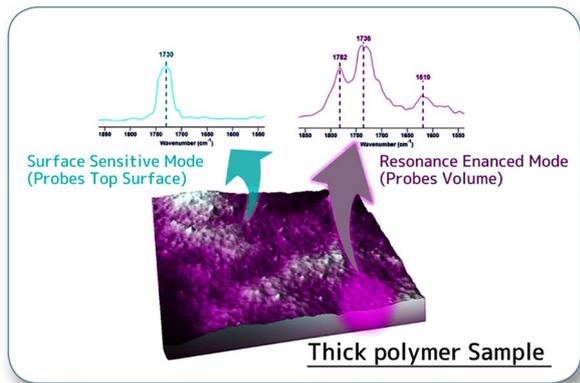


図 4 Surface sensitive mode

トル測定やイメージングを行う新しい AFM-IR 測定技術である (図 4)。これにより、AFM-IR は試料の前処理 (超薄片化) という呪縛から解放され、様々な形状の試料に対して高感度・高分解能の最表面層ナノ IR 分析が可能となる。その基本原理は、先に説明した探針-試料間の非線形相互作用と高次振動モードを利用した信号検出系、そして、金属被覆探針との組み合わせにある。ss mode では、探針先端近傍に形成される近接場光のエネルギーにより試料最表面のみが強く光励起される効果を、上記検出系により選択的に検出する。また、1 MHz を超える高い繰り返しパルス周波数で IR レーザーを照射することで、表面感度をさらに高めている⁶⁾。具体的には、探針は試料に常にコンタクトした状態で探針に小さな振動を与え (フォースモジュレーション法)、それとレーザーのパルス繰り返し周波数とをカップリングさせ、検出用の振動モードを励起している。近接場光の効果を積極的に用いているため、散乱型 SNOM や光誘起力顕微鏡と同等の高い IR 空間分解能 (水平・深さ) が得られ、検出に光熱変換現象に基づく試料の熱膨張を用いることでバルク FT-IR と関連の高い AFM-IR スペクトルを取得することが可能である。

また、このような特性を持つ ss mode, Tapping AFM-IR mode そして Resonance-enhanced AFM-IR mode を適宜使い分けることで、最表面層の化学構造情報だけでなく、その内部までもが議論可能となる (表 1)。

4 AFM-IR のアプリケーション

4.1 ポリマーブレンドの AFM-IR 測定

ポリマーブレンド (ポリマーアロイ) は、複数のポリマーを混合することで新たな特性を持たせたポリマー材料を創生するもので、しばしばその内部において相溶性・非相溶性の成分が空間的な相分離構造を形成する。例えば、図 5 は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) とポリエチルメタクリレート (PEMA) との相分離を示した AFM 表面凹凸像と Tapping AFM-IR 像、そしてそのスペクトルであり、波数 1026 cm^{-1} の PEMMA の特徴的な IR 吸収に基づき、PMMA と PEMMA 間の微細な相分離構造が明瞭に示されている。

図 6(a) は、ポリスチレン (PS)-PMMA ブロック共重合体薄膜の AFM 表面凹凸像を示している。AFM 視野内に二つのドメイン構造が存在することは明らかであ

Table 1 AFM-IR 測定モードの比較

AFM-IR 測定モード	Surface sensitive	Tapping AFM-IR	Resonance enhanced AFM-IR
分析深さ	30 nm	数百 nm	>500 nm
信号強度	中	中	大
IR 空間分解能	<20 nm	サンプル厚に依存	サンプル厚に強く依存
特徴	最表面 IR 分析	柔らかな試料の分析	高 S/N・測定が容易

るが、個々のドメインの化学組成及び構造を AFM 表面凹凸像のみから判断することは通常容易ではない。Tapping AFM-IR 測定において AFM 探針が PMMA ドメイン上に位置する時、QCL の出力波数を PMMA の強い IR 吸収帯のある 1732 cm^{-1} に設定し、かつ、QCL のパルス繰り返し周波数を用いたカンチレバーの 1 次、2 次振動モードの共振周波数の差と一致させると、Tapping AFM-IR 信号強度の増強が得られる。一方、AFM 探針が PS ドメイン上に到達すると、Tapping AFM-IR 信号強度は以下二つの理由により著しく減衰する。1) PS ドメインは、PMMA ドメインと比べて波数 1732 cm^{-1} における赤外吸収が小さい。また、2) PS ドメインの機械剛性は PMMA ドメインと異なるため、カンチレバー共振周波数のシフトを引き起こす。すなわち、1 次と 2 次、二つのカンチレバー共振モード間の共振周波数の差が QCL のパルス繰り返し周波数と一致しなくなり、試料の光熱膨張に由来する信号を 2 次モードの共振として抽出するのが困難となる。後者の影響に関しては、最新の装置では位相同期制御回路 (PLL) による周波数シフト検出・追跡機能を用いる事で回避することが可能となっている。図 6(c), (d) に、波数 1732 cm^{-1} および 1492 cm^{-1} で取得された Tapping AFM-IR 像を示す。両者の分布は正確に裏返しの関係にある。通常、IR イメージ中のドメインへの化学種の割り当てを行うにはスペクトルを取得し、確認をとる必要がある。図 5(b) に示す Tapping AFM-IR スペクトルでは、表面凹凸像中における高さの高い構造から得られたスペクトルはバルク PMMA のスペクトルと一致し、他方、低い構造から得られたスペクトルはバルク PS のスペクトルと高い相関が得られており、Tapping AFM-IR マッピング像において化学種がナノレベルで適切に割り当てられていることを示している。

4・2 多層フィルムの分析

多層フィルムは、酸化防止や紫外線遮断、防湿性など様々な機能を持つ薄膜を層状に加工し一枚の高機能・多機能フィルムとしたものであり、多くの工業製品、特に包装材料として重要な材料である。成膜・積層技術の進歩に伴い構成層数の増加及びその薄層化が進み、微細構造の機械的・化学的特性評価に対するニーズが高まりつつある。従来、顕微 FT-IR が多層フィルムの化学特性評価に広く使用されてきたが、それらは数 $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のスケールである。赤外光の回折限界を超える膜厚の積層膜を分析するには、不要なフィルムをあらかじめ剥離する必要がある。AFM-IR では、こうした障害を克服し、簡便な手順でナノレベルの化学構造評価を実現する。

AFM-IR で多層フィルムをリバースエンジニアリングするには、検体をミクロトームで切断し多層フィルム断面を露出させ、その断面切片を硫化亜鉛のような赤外

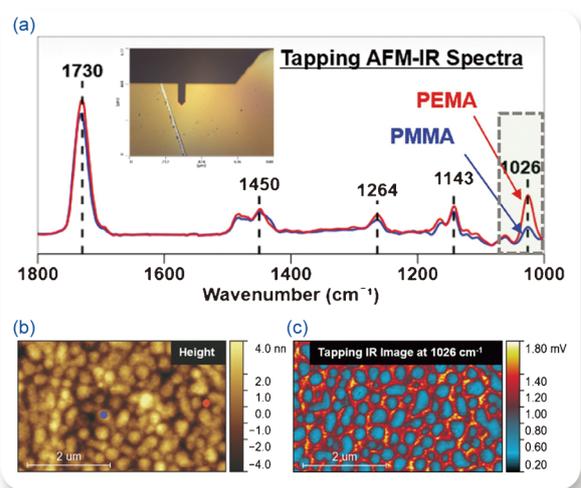


図 5 PMMA-PEMA ポリマーブレンド試料の分析例

(a) Tapping AFM-IR スペクトル；(b) AFM 表面凹凸像、AFM 像中の赤・青点是对应する色のスペクトル測定位置を表している；(c) 波数 $1,026\text{ cm}^{-1}$ における Tapping AFM-IR 像。

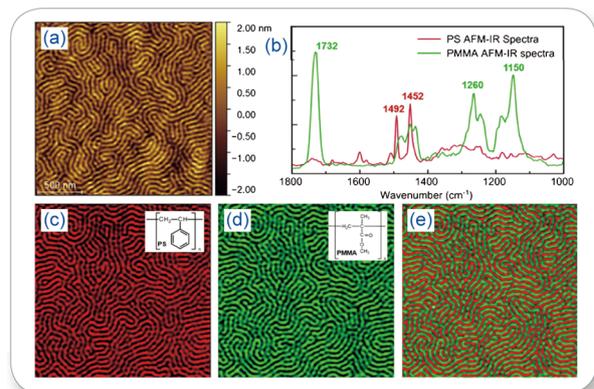


図 6 Tapping AFM-IR による PS-PMMA ブロック共重合体試料の化学特性評価

(a) AFM 表面凹凸像；(b) PS と PMMA の Tapping AFM-IR スペクトル；(c-e) Tapping AFM-IR 像：(c) PS@ $1,492\text{ cm}^{-1}$ 、(d) PMMA@ $1,732\text{ cm}^{-1}$ 、(e) merge image。

光に対して透明な基板の上に設置し、測定試料とする。図 7 はその AFM 表面凹凸像を示しており、図中のマーカーは AFM-IR スペクトルの測定位置を示している。本試料においては、構成層がそれぞれポリエチレンとポリアミドであることが正しく分析されている。また、フィルム間の接合に用いる接着剤層 (Tie layer：通常 500 nm 以下の厚さ) など、従来の FT-IR 分光法では分析することの出来なかった層間の境界領域からの化学構造情報についても詳細に分析することが可能である。

4・3 単分子層試料からみる AFM-IR の検出感度と空間分解能

図 8 は、金基板上にチオール基を介して形成したポ

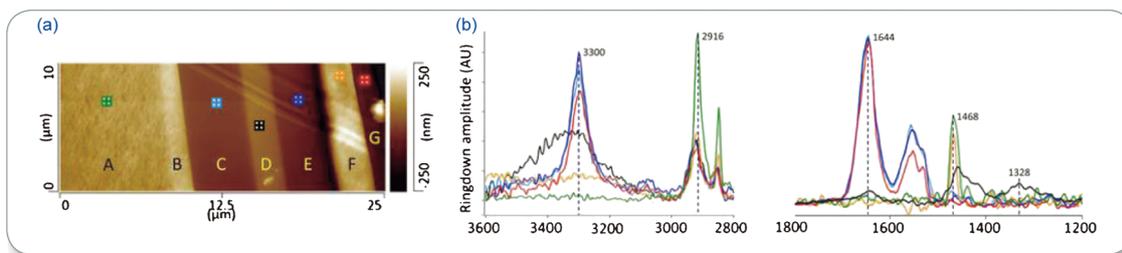


図7 多層フィルムの AFM-IR 分析

多層フィルムの AFM-IR 分析。多層フィルム断面の AFM 表面凹凸像 (a) と AFM-IR スペクトル (b)。AFM 像中のマーカーは、それぞれ対応する色のスペクトル測定位置を表している。AFM 像中の C, E, G 層から取得したスペクトルはポリアミドと一致し、本フィルムのバリア層と考えられる D 層は、そのスペクトルから Ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH) 層であると分かる。

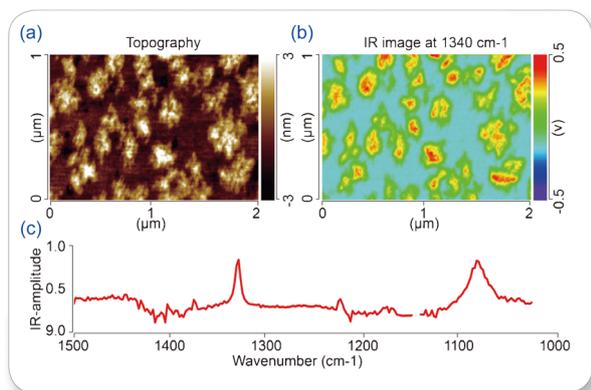


図8 PEG 単分子層の AFM-IR 分析

(a) AFM 表面凹凸像；(b) 波数 1340 cm^{-1} における AFM-IR 像；(c) PEG 島状構造上の AFM-IR スペクトル。

リエチレングリコール (PEG) の単分子層アイランドの AFM 表面凹凸像と、波数 1340 cm^{-1} における AFM-IR 像を示している。AFM 像では、PEG が形成する島状構造の厚さが 4 nm 程度であることを示しており、 $-\text{CH}_2-$ 基の面外変角振動に帰属される波数 1340 cm^{-1} の AFM-IR 像におけるシグナルの分布と良い一致を示している。このように、大きさにして $25 \times 25\text{ nm}^2$ 、厚さ数 nm の微細な PEG の単分子層構造であったとしても、AFM-IR 像中で容易に可視化される。

図9は、高度好塩菌より単離した生体膜 (通称紫膜、膜厚 5 nm 程) を金基板上に展開した試料の Tapping AFM-IR 像とスペクトルを示している。ここでは、アミド I バンドと呼ばれるペプチド結合由来の吸収 (波数 1660 cm^{-1}) を分析している。その結果、紫膜中の膜タンパク質バクテリオロドプシンが二次元結晶状に凝集しドメイン構造を形成している領域が AFM-IR 像において明瞭に確認される。さらに、図中の黄破線における赤外吸収強度のプロファイルから、本測定における単分子層検出感度、かつ、約 4 nm の IR 空間分解能の実現が示された。

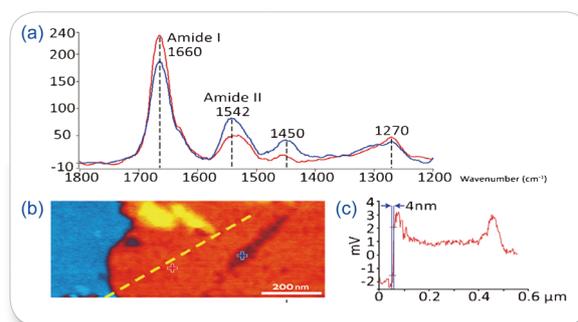


図9 金基板上に展開した高度好塩菌由来紫膜 (厚さ 5 nm) の Tapping AFM-IR 分析

(a) Tapping AFM-IR スペクトル；(b) 波数 1660 cm^{-1} における Tapping AFM-IR 像；(c) AFM-IR 像 (b) 中の黄破線上における吸収強度プロファイル。本測定において IR 空間分解能が 4 nm より小さいことを示している。

5 おわりに

AFM-IR は、AFM と IR 分光技術との融合により、光の回折限界の壁を超え文字通りナノスケールで試料の構造・機械特性・化学構造を同時に特徴づける革新的な技術ある。こうした分析法は他に存在しない。さらに、Tapping AFM-IR 技術の登場により、より柔らかなポリマー・生体分子材料も適用可能となり、その応用の幅は計り知れない。また、液中 AFM-IR 測定や環境制御下における測定、そして、測定原理・特性の全く異なる散乱型 SNOM との複合機も開発されてきている。こうした最新の AFM-IR 技術を駆使することで、より広範な材料のナノからの現象理解が加速し、科学技術の発展そしてその実用化に大きく貢献するものと期待される。

文 献

- 1) A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, J. M. Ortega : *Optics Letters*, **30**, 2388 (2005).
- 2) A. Dazzi, C. B. Prater : *Chemical Reviews*, **117**, 5146 (2017).
- 3) F. Lu, M. A. Belkin : *Optics Express*, **19**, 19942 (2011).
- 4) F. Lu, M. A. Belkin : *Nature Photonics*, **8**, 307 (2014).

- 5) J. Mathurin, E. Pancani, A. Deniset-Besseau, K. Kjoller, C. B. Prater, R. Gref, A. Dazzi : *Analyst*, **143**, 5940 (2018).
6) L. Quaroni : *Analytical Chemistry*, **92**, 3544 (2020).



横川雅俊 (Masatoshi YOKOKAWA)
ブルカージャパン株式会社ナノ表面計測事業部(〒104-0033 東京都中央区新川1-4-1)。京都大学大学院生命科学研究科統合生命科学専攻博士後期課程修了。博士(生命科学)。《現在の研究テーマ》AFMを用いた物質表面のナノ構造・機能・化学分析。《趣味》ツーリング、アイスホッケー。
E-mail : Masatoshi.Yokokawa@bruker.com

会社ホームページ URL :

<https://www.bruker-nano.jp/>

関連製品ページ URL :

<https://www.bruker-nano.jp/nanoIR>

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関する事、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓もう的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]