

散乱型近接場光学顕微鏡 s-SNOM によるナノ分光測定

—可視光, 赤外～ THz まで—

石原 あゆみ

1 はじめに

近年、高機能性材料や製品のナノ構造化が進んでおり、それらの特性評価にもナノスケールの空間分解能が求められるようになってきている。赤外を中心とした分光測定およびイメージングは分子振動、フォノン、といった物質の化学構造や物性をノンラベルで直接解析できる方法だが、一般的な手法では回折限界により用いる光の波長の半分程度の空間分解能しか得ることができない。特に波長の長い光を用いる赤外分光では5～20 μm程度にとどまる。

赤外分光測定に高空間分解能な原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM) を組み合わせることで、ナノスケールの空間分解能で化学構造を直接解析できるナノ赤外分光測定手法は2000年前後に装置開発、市販化され、近年では性能や安定性の向上により装置導入および活用事例が広がってきている。ナノ赤外分光は、光によって誘起される熱膨張等をAFMの機械的な応答として検出するAFM-IRとサンプルと相互作用した光を直接検出する散乱型近接場光学顕微鏡 (scattering-type scanning near-field optical microscopy, s-SNOM) をベースにした手法と2種類に大別される。本稿では、当社が国内輸入総代理店として販売およびサポートを行っているドイツAttocube systems GmbH社（以下Attocube社）のナノ分光顕微鏡neaSCOPEおよびIRa SCOPEの要素技術であるs-SNOMをベースとしたナノ分光測定の原理と解析事例、今後の展開について紹介する。

2 s-SNOMの測定原理と装置

2.1 近接場光学顕微鏡の開発

近接場光学顕微鏡 (SNOM) はプローブ先端に発生する近接場光と呼ばれる局在化した光のホットスポットをプローブとして用いる顕微鏡で、微小開口から浸みだした光を用いる開口型と鋭利な金属探針先端に局在する光を用いる散乱型（非開口型、s-SNOM）に分けられる。SNOMのアイデアは1928年にE. D. Syngeにより提唱され¹⁾、1972年にマイクロ波²⁾、1984年に可視光³⁾⁴⁾で実証された。開口型SNOMと比較しs-SNOMはより高

分解能が実現でき、分解能は用いる光の波長に依存しないという特徴があるため、ベースとなるAFMの発展と共に様々な構成のs-SNOMが開発された。2007年にはSNOMの開発で著名な研究者らによってマックスプランク生化学研究所（ドイツ）からスピノフしてs-SNOMメーカーneaspecが創業され、翌年s-SNOMの市販装置 (neaSNOM) が発売された。neaspec社は一貫してs-SNOMおよび関連技術の開発を行ってきており、いくつかの重要な特許技術を保有している。現在では、クライオスタットやポジショナーのメーカーであるAttocube社の一部門としてより高性能で使いやすい装置開発を行っている。より専門的なニーズにこたえらえるよう柔軟な装置構成が可能なneaSCOPE (図1左) に加えて、より使いやすさと相関顕微鏡法を強化したIRa SCOPE (図1右) をリリースした。s-SNOMからスタートした同社だが、現在ではAFM-IRやラマン分光など様々な測定モードを搭載できるナノ顕微鏡プラットフォームとして発展している。



図1 Attocube systems 社のナノ分光顕微鏡

2.2 s-SNOMの原理と測定対象

s-SNOMでは照明光を金属コーティングされたAFM探針先端に光を集光し (図2左①)、光の電場によって探針先端に電荷が集まり分極する (図2右) ことで探針先端径と同程度の範囲に光が閉じ込められる (図2右)。これがサンプルと相互作用しさらに探針を分極させ (図2右)、探針先端からの散乱光として検出される (図2左③)。近接場由来の散乱光電場 E_{sca} は $E_{\text{sca}} \propto \alpha_{\text{eff}} (\beta, z) E_{\text{in}}$ (α_{eff} : 探針の有効分極率, β : 物質応答関数, E_{in} : 入射光電場) で表され、 β はサンプルの誘電関数 ϵ を反映した値であり、探針先端直下のサンプルの局所的

な誘電率と相関する。そのため、図3の表に示すように、中赤外における分子振動による物質の化学組成・構造解析の他にも様々な物質、事象を解析できる。探針は特別な形状は必要なく、AFMの電気測定で用いられる市販の白金等のコーティングのものが使用できる。

検出される散乱光には、遠方場由来の散乱光も含まれ

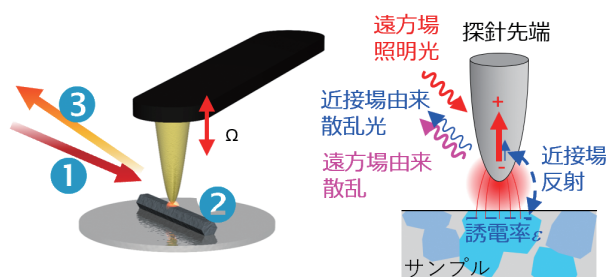


図2 s-SNOMの原理

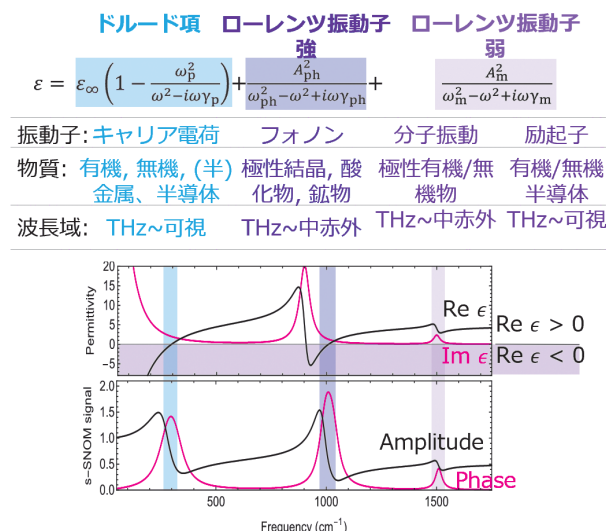


図3 s-SNOMのシグナルとコントラスト

バックグラウンドとなるため、微弱な近接場由来のシグナルのみを取り出す必要がある。そのために、AFM タッピング周波数 (Ω) の倍数 ($n\Omega$) の周波数で復調している。遠方場のバックグラウンドは探針先端とサンプルの距離と線形的に相関するが、近接場シグナルは探針先端がサンプルから離れると指数関数的に減衰する。そのため、バックグラウンドは主に低次の高調波成分に、近接場は高次成分に現れ、分離することができる⁵⁾。また、高次の高調波になるほどより局在化され再表面のみの情報を含む。neaSCOPE では一度に最大5段階の高調波を同時検出可能であり、深度の異なる情報を得ることができる。この性質を利用し、シンプルな系においては物質の厚さ定量方法が実証されている⁶⁾。

図4に装置構成の1例を示す。タッピングモードのAFMに光源、集光するミラー、検出器に加えて、重要な構成要素として非対称マイケルソン干渉計が構成されている。干渉計により散乱光の振幅(強度)だけでなく位相も得ることができ、振幅は反射、位相は吸収に相当する。光源は単一周波数レーザー、波長可変レーザー、ブロードバンドレーザー等を組み合わせることができる。単一周波数レーザーまたは波長可変レーザーを組み合わせると、図4のように特定の分子振動(ここではC=O伸縮振動、 1740 cm^{-1})の反射、吸収像とAFM像を同時に取得することができる。レーザーの波数掃引によりスペクトルを取得することもできる。この際、干渉計の移動鏡を振動させることで遠方場の混ざりこみのない近接場のみの成分を抽出、増幅することができ(Pseudo-Heterodyne, PsHet 検出⁷⁾)、前述の高次高調波復調と組み合わせることで可視光から赤外、テラヘルツ(THz)まであらゆる波長域でバックグラウンドフリーな測定ができる。それぞれの波長域で解析可能な振動子と物質は図3上に示した通りである。

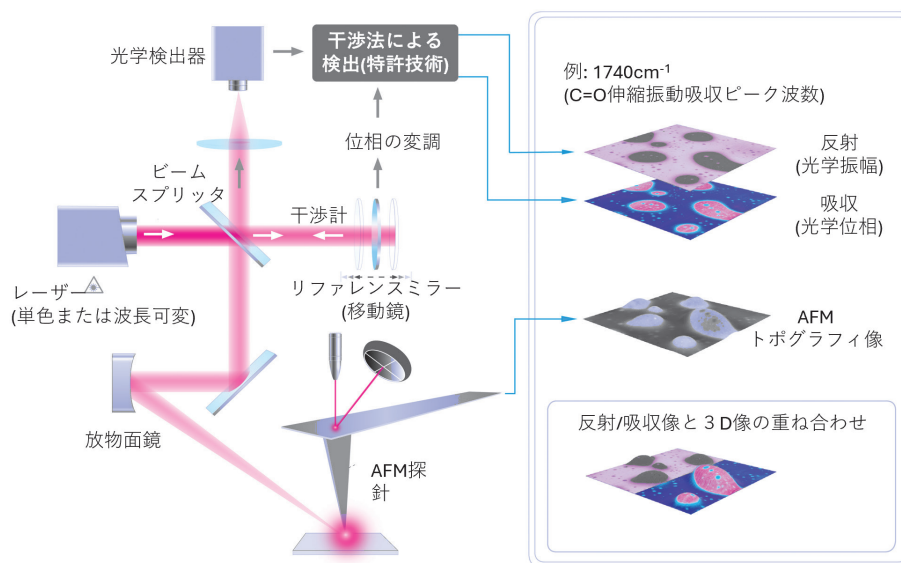


図4 装置構成例

ブロードバンドレーザや放射光を組み合わせる場合、一般的なフーリエ変換赤外分光法（FTIR, fourier transform infrared spectroscopy）と同様に干渉計の移動鏡を動かしてインターフェログラムを取得しフーリエ変換するが、移動鏡側に AFM とサンプルが配置されているため振幅と位相のスペクトルを取得することができる（nano-FTIR）。平滑で反射性の基板（金やシリコン）のスペクトルでサンプルのスペクトルを規格化すること

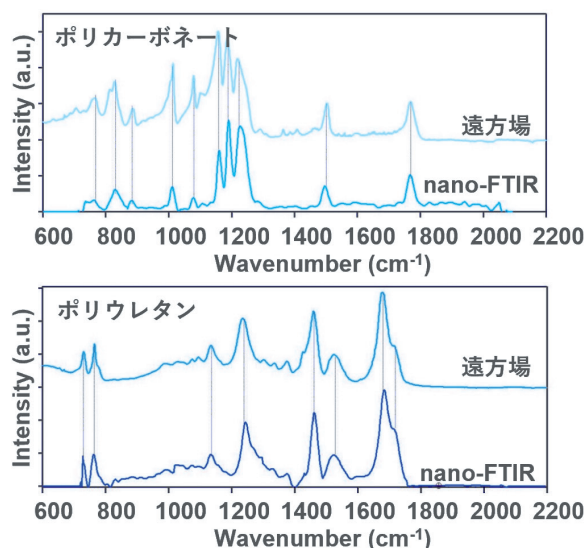


図5 nano-FTIR と ATR スペクトル比較

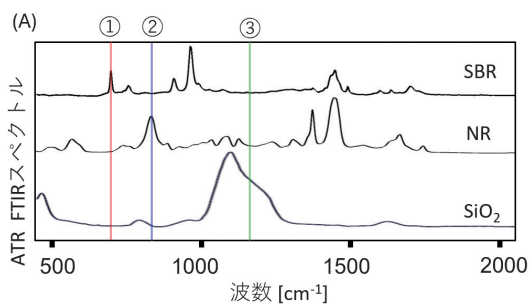
で、光源のスペクトルや装置の状態等の影響を排除したスペクトルを得ることができる。取得した振幅と位相から複素誘電関数の実部と虚部を計算することができ、それぞれの関係は図3下グラフのようになる。虚部は従来の FTIR 吸収スペクトルとよく一致することが示されている⁸⁾。図5は nano-FTIR 吸収スペクトル（各グラフ下段）と遠方場の FTIR（ここでは ATR, attenuated total reflection）吸収スペクトル（各グラフ上段）をポリカーボネート（緑）とポリウレタン（青）について比較した例である。ピーク波数や形状がよく一致している。そのため、既存の FTIR のライブラリーや文献を用いて物質同定や結果の解析ができる。

詳細な理論、双極子モデルに基づく計算や赤外以外でのアプリケーションは総説⁹⁾に体系的にまとめられているため、参照されたい。本稿では特に分解能向上効果の高い赤外での事例を紹介する。

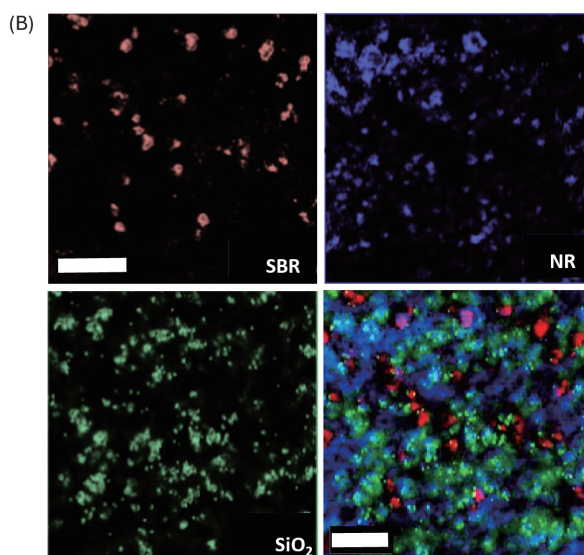
3 測定事例

3.1 タイヤの成分分布解析

ポリマーナノコンポジットである車のタイヤの測定事例を図6に示す。車のタイヤは例えばスチレンブタジエンゴム（styrene butadiene rubber, SBR）、天然ゴム（natural rubber, NR）、シリカ（SiO₂）等により構成される。AFM を用いることで例えば硬さによるマッピングができるが、化学組成による分布情報は得ることがで



(A): 各成分のATR IRスペクトル：①SBR ②NR、③ SiO₂特徴吸収波数として選択した波数位置



(B): 各特徴波数でのs-SNOM吸収像(bar = 500nm), 左上: SBR(コンポジット図赤), 右上: NR(コンポジット図青), 左下: SiO₂(コンポジット図緑), 右下: コンポジット

(C): Bの各成分像の統計解析結果概要

(D): Bの各成分像の統計解析結果ヒストグラム

成分	粒子直径 (平均)	面積率	粒子間距離 (平均)
SBR	56+-34nm	3.9%	133+-82nm
SiO ₂	36+-19nm	4.8%	78+-42nm
NR	47+-43nm	10.9%	92+-47nm

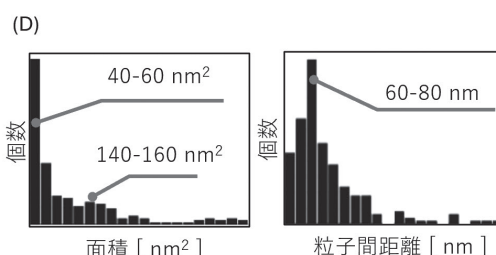


図6 タイヤの成分分布解析

きない。そこで、波数可変単一波長レーザーを用いた s-SNOM により各成分の特徴吸収帯の吸収強度として各成分の分布を解析した。まず、各成分の ATR スペクトル (図 6A) を基に決定した各成分の特徴波数で s-SNOM 像を取得した (図 6B)。各成分が異なる分布を示している。これらをそれぞれ RGB チャンネルとしてコンポジット画像を作ると (図 6B 右下)、混合色により複数の成分が混ざりあっている領域が可視化される。さらに各成分分布像から、粒子状に分布する各成分の直径、面積率、粒子間距離等を統計的に解析し (図 6C, D)、製品設計にフィードバックすることができる。例えば、SiO₂ ナノ粒子の面積率が高いと混合物内で他の物質との相互作用向上が期待でき、混合物の機械剛性、熱耐性等に影響すると考えられる。

3・2 ポリマーコンポジットの相関観察、界面解析

ポリスチレン (polystyrene, PS) と低密度ポリエチレン (low density polyethylene, LDPE) の相分離薄膜 (厚さ約 30~50 nm) の解析事例を図 7 に示す。本事例は Attocube 社 と M. Meyns ら (Alfred Wegener Institute, ドイツ) との共同研究である。硬さや粘弾性の情報を反映する AFM 位相像で海島構造が明瞭に可視化されている (図 7A)。海部と島部 (図 7A の点 A と点 B) において nano-FTIR スペクトルを取得し (図 7B)、一般的な FTIR スペクトルライブラリー検索を行うと、海部が PS、島部が LDPE であることが同定できる。図 7A で示すように、それぞれの特徴吸収帯端数での s-SNOM 反

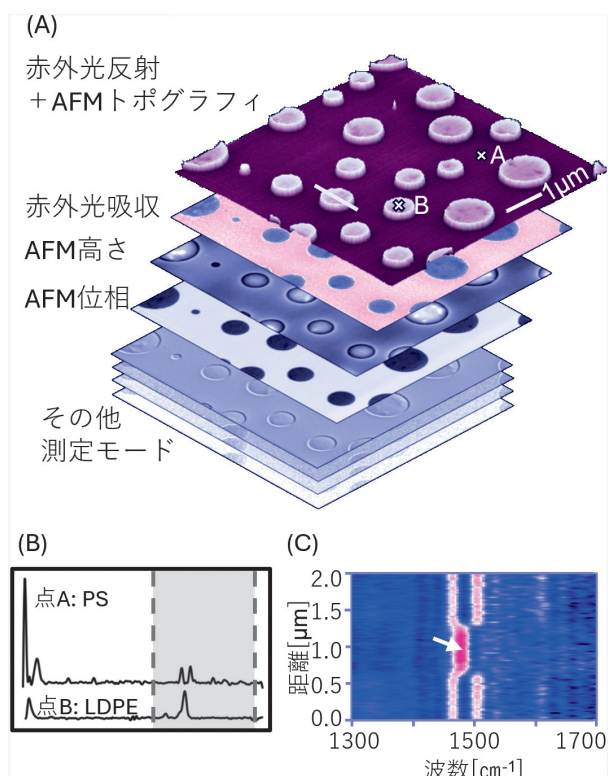


図 7 ポリマーコンポジットの nano-FTIR 解析

射・吸収像や AFM による機械物性像を相関的に解析することで、各ドメインの物性と化学組成情報を包括的に解析することができる。

さらに、各成分の特徴吸収帯のある 1300~1700 cm⁻¹ (図 7B の破線内) において、サイズ約 1 μm の LDPE 粒子を横断する 2 μm の直線上 (図 7A 白線) で等間隔に 100 点の nano-FTIR スペクトルを取得 (ラインスキャン) し、カラー表示したのが図 7C である。吸収強度の強い部分が赤、低い部分が青色、中間が白色で表示されており、PS の中程度の強度の 2 本の吸収帯とそれらの間の強い LDPE 特徴吸収帯 (矢印) が見られ、それぞれ界面で混ざりあわず明瞭な相分離構造であることが示された。

より複雑なポリマーの解析事例として、3 成分ポリマーナノコンポジットのハイパースペクトルイメージング¹⁰⁾、コア-シェル-シェルポリマーラテックスの各層組成¹¹⁾、PS-PMMA (poly(methyl methacrylate)) ブロックコポリマーの相分離構造形成過程の解析¹²⁾などが報告されている。

3・2 有機薄膜の測定と分子配向

ポリマー基板上的 Polyethylene oxide (PEO) 自己組織化単分子膜の解析事例を図 8 に示す。本事例は Attocube 社と O. Pop-Georgievski (Academy of Sciences, チェコ共和国) との共同研究である。C-O-C 非対称伸縮振動のピーク波数 1123 cm⁻¹ の s-SNOM 吸収像 (図 8A 右) において、1 重層 (厚さ約 10 nm, 黒色矢印) と 2 重層 (水色矢印) を明瞭に区別できている。また、図 8B で基板部 (赤) と一重層部 (青) の nano-FTIR 吸収スペクトルを ATR スペクトル (黒) と比較している。基板の影響も見られるものの、ATR スペクトルとよく一致しており PEO の特徴吸収ピークを明瞭に検出できている。

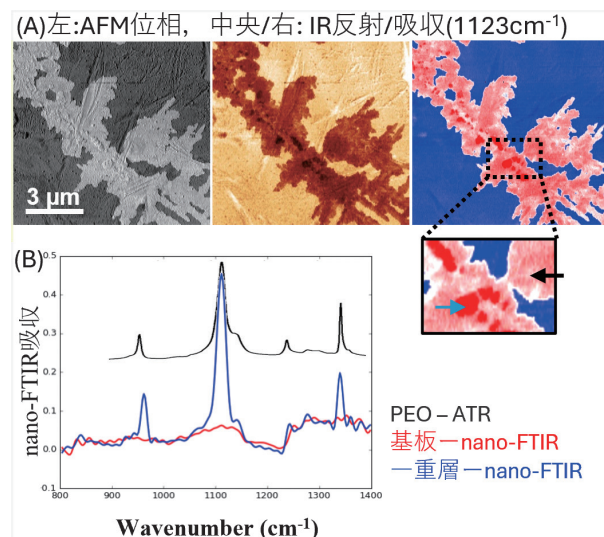


図 8 自己組織化 PEO 単分子膜の解析

る。

原理の項目で述べた通り、s-SNOMをベースとした装置は探針先端の軸方向の分極を利用するため、探針と平行な方向の分子振動がより強く検出されるという特徴がある。本事例では、この性質に量子化学計算を組み合わせ、PEOのコンフォメーションおよび配向を解析し報告している¹³⁾。さらに有機薄膜の事例として、さらに薄い厚さ数nmの二次元ポリマーのUV重合前後の化学変化を捉えた例¹⁴⁾や単層リン脂質膜の測定例¹⁵⁾などが報告されている。

4 近年の発展

2004年の装置発売以来、ベースとなるAFMや光学シグナルの検出、処理方法の改良がなされ、近年のモデルでは装置の安定性およびSN比が初期モデルと比較して大きく改善しており、3章で示したような高品質なデータが再現性良く取得できる。それに加えて、自動調整機能やワークフロー方式の直観的なソフトウェア、対話型ヘルプ機能により、ユーザーをサポートし専門家でもスムーズに測定ができるようになってきている。

s-SNOMの分解能は用いる光の波長に依存せず、Attocube社のシステムが採用している反射光学系は色収差が発生しない。そのため、赤外光だけでなく、近赤外、可視も1台のシステムに搭載することができ、s-SNOMだけでなくラマンやフォトルミネッセンス測定も行うことができる。また、AFMによる弾性率等の機械特性評価やケルビンフォース顕微鏡(Kelvin probe force microscopy, KPFM)等の電気的な測定モードも搭載でき、サンプルを包括的にナノスケール解析することができる。例えば、ナノスケール材料の一種である二硫化タングステン単層結晶において可視s-SNOMにより誘電率を、フォトルミネッセンスにより応力やひずみを、KPFMにより電荷分布を相関的に解析し光電子特性を解析した事例が報告されている¹⁷⁾。

また、高分解能、高感度化の試みとして、西田らはより高次(2~7次)のシグナルのみを増幅することで $n \geq 4$ の高次成分を高いSN比で検出することに成功している¹⁶⁾。このシステムでは、AFM探針先端径以下の単一タンパク質(F_1 -ATPaseの β サブユニット、約4nm)のアミドIを検出しており、高次復調ほど応答が強くなることを示している。この結果から、1分子レベルでのナノ赤外分光測定が期待される。

5 おわりに

s-SNOMは2000年前後から歴史のある手法だが、開発当初は使い勝手や汎用性という点で課題があり物理学

や光学を専門とする研究者が使用するケースが多かった。だが近年では前述の通り専門家でなくても使いこなせるレベルになり、各国のシンクロトン赤外ビームラインや研究機関のイメージングセンター等複数のユーザーが使用する施設にも導入が進んでいる。さらに、高度な自動化や使い勝手を強化したモデルも発売され、より広く材料、生物研究の現場で活用が進むことが期待される。

文 献

- 1) E. H. Syngé : *Lond. Edin. Dubl. Philos. Mag. J. Sci.*, **6**, 356 (1928).
- 2) E. A. Ash, S. G. Nicholls : *Nature*, **237**, 510 (1972).
- 3) D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz : *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 651 (1984).
- 4) A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray : *Ultramicroscopy*, **13**, 227 (1984).
- 5) R. Hillenbrand, F. Keilmann : *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3029 (2000).
- 6) A. A. Govyadinov, S. Mastel, F. Golmar, A. Chuvilin, P. S. Carney, R. Hillenbrand : *ACS Nano*, **8**, 6911 (2014).
- 7) N. Ocelic, A. Huber, R. Hillenbrand : *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 101124 (2006).
- 8) F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann : *Nano Lett.*, **12**, 3973 (2012).
- 9) R. Hillenbrand, Y. Abate, M. Liu, X. Chen, D. N. Basov : *Nat. Rev. Mater.*, **10**, 285 (2025).
- 10) I. Amenabar, S. Poly, M. Goikoetxea, W. Nuansing, P. Lasch, R. Hillenbrand : *Nat. Commun.*, **8**, 14402 (2017).
- 11) M. Goikoetxea, I. Amenabar, S. Chimentì, M. Paulis, J. R. Leiza, R. Hillenbrand : *Macromolecules*, **54**, 995 (2021).
- 12) J. Kim, W. Le, H. Kim, D. Y. Ryu, H. Ahn, B. Chae : *Spectrochim. Acta, Part A*, **274**, 121095 (2022).
- 13) A. D. L. S. Pereira, A. Cernescu, J. Svoboda, R. Sivkova, I. Romanenko, B. Bashta, F. Keilmann, O. Pop-Georgievski : *Anal. Chem.*, **92**, 4716 (2020).
- 14) L. Grossmann, B. T. King, S. Reichlmaier, N. Hartmann, J. Rosen, W. M. Heckl, J. Björk, M. Lackinger : *Nat. Chem.*, **13**, 730 (2021).
- 15) A. Cernescu, M. Szuwarzyński, U. Kwolek, P. Wydro, M. Kepczynski, S. Zapotoczny, M. Nowakowska, L. Quaroni : *Anal. Chem.*, **90**, 10179 (2018).
- 16) J. Nishida, A. Otomo, T. Koitaya, A. Shiotari, T. Minato, R. Iino, T. Kumagai : *Nano Lett.*, **24**, 836 (2024).
- 17) O. Garrity, A. Rodriguez, N. S. Mueller, O. Frank, P. Kusch : *Appl. Surf. Sci.*, **574**, 151672 (2022).



石原 あゆみ (ISHIHARA Ayumi)

日本カンタム・デザイン株式会社第2事業本部アナリティカルメジャーメントGr.
(〒171-0042 東京都豊島区高松1-11-16 西池袋フジタビル2階)。兵庫県立大学大学院理学研究科生命科学専攻 修士課程修了。修士(理学)。《趣味》映画鑑賞。
E-mail : ishihara@qd-japan.com

会社ホームページ URL :

<https://www.qd-japan.com/>

関連製品ページ URL :

URL : <https://www.qd-japan.com/products/neascope/>

新刊紹介

分子動力学シミュレーションの基礎理論

松林伸幸 編

分子動力学シミュレーション (MD シミュレーション) は、計算環境の発展によって物理、化学、生物、材料、機械など幅広い分野における基盤技術の一つとなっています。しかし、計算化学を専門としていない研究者にとってその敷居は高く、自ら MD シミュレーションを実施するのに躊躇するケースも多いと思われます。本書では、統計力学の原理を含む理論的基礎が最初にまとめられています。次に、量子力学的手法との融合、タンパク質、脂質膜、界面、ガラス、高分子の六つの系における典型的な解析事例について述べています。MD シミュレーションでは新しくプログラムを書くことが必要ですが、本書では解析を行うプログラムが紹介されており、Web ページからサンプルプログラム例をダウンロードすることもできます。さらに、取り扱われている系の動画がリンクされています。このように、初心者にとっても有意義な情報が分かりやすくまとめられていますので、MD シミュレーションに興味のある研究者にはお勧めの一冊です。

[ISBN 978-4-8079-2061-7・A5 版・296 ページ・
4,800 円 + 税・2025 年刊・東京化学同人]

XAFS の基礎と応用 第 2 版

日本 XAFS 研究会 編

X 線吸収分光法の一つである XAFS は少し前までは特定の研究者が使用するごく限られた構造解析法であったが、近年、特に日本国内では SPrin-8 を始め、各地に種々のシンクロトロン放射光施設が開設され、またメーカーの努力によって研究室レベルの XAFS 測定装置が高機能化されたことで、広く測定されるようになってきた。本書では XAFS の歴史的背景に触れ、詳細な基礎的理論を皮切りに高度な理論とそれを応用した XAFS 解析に踏み込み、具体的な解析例を図解ながら紹介する。XAFS 法は試料に照射する X 線強度と試料の X 線吸収量を見積もることができれば、試料の状態を問わず測定できるといった利点がある。XAFS 測定法としてもっとも一般的な透過法を筆頭に蛍光収量法、電子収量法を挙げ、常温常圧のみならず高温・低温や高圧下での測定について具体例を示している。シンクロトロン放射光を光源として用いることによってラベレベルと比較して非常に短時間で質の高い XAFS スペクトルが得られる。実際によく使用されている放射光施設の概説と、放射光の高輝度や指向性を利用した発展的な XAFS 測定例として、ごく短時間で測定する QXAFS 法を使用した時間分解測定、マイクロビームを用いた空間分解測定、全反射を利用して試料のごく表面に限定した測定など、これまでに実施された多数の XAFS 測定例を掲載している。本書は初心者だけでなく、これまでに XAFS 測定を経験した方にも十分参考になる一冊である。

[ISBN 978-4-06-540486-7・A5 版・368 ページ・
4,600 円 + 税・2025 年刊・講談社]