原子間力顕微鏡を利用したナノ力学物性測定技術

谷 口 幸 範

Techniques for Nano-mechanics Measurement using Atomic Force Microscopy

Yukinori TANIGUCHI (Oxford Instruments KK, 12-20, Tomizawacho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0006)
yukinori.taniguchi@oxinst.com

Controlling domain structure, filler network and their boundary in nanometer and micrometer scale is necessary for development of new generation materials. Not only visualizing their morphology, also quantifying mechanical properties is important for understanding of relationship between molecular structure and bulk properties. This article provides an overview of some techniques for measuring mechanical properties using atomic force microscopy/scanning probe microscopy. Cantilever-based indentation can be used to obtain elastic modulus by assuming contact mechanics. Conventional phase imaging in tapping mode provides information about loss tangent. A bimodal AM-FM technique has advantages for fast and high-resolution imaging of elastic and dissipative properties.

(Received on August 30, 2017)

Key Words : Atomic Force Microscopy, Scanning Probe Microscopy, Indentation, Elasticity, Loss tangent

1. は じ め に

現代の材料は多くの分子種、無機材料からなる複合材料である。それらはドメインやネットワークを形成することによってそれぞれの特性を活かした材料となる。当然それらの間には界面が形成され、最終的な材料の特性に大きく関与する。分子集団が形成するドメイン構造やフィラーの分散性、それらの界面の性質を制御することが多くの材料研究開発において中心的な課題になっていることは想像に難くない。こういった現象はナノからマイクロメートルのスケールで起こり、その正しい姿を知るためには、種々の分析手法を組み合わせる必要がある。特にナノ構造を実空間の画像として見るということはSeeing is Believingとも言われるように非常に重要なステップであり、そこから問題解決につながるインスピレーションが得られることも多い。そのための道具として、原子間力顕微鏡 (AFM) / 走査プローブ顕微鏡 (SPM) (以降、単にAFMとする) は有用である。

2. A F M の 特 長

AFMは、カンチレバーとよばれる片持ち梁先端に極微小な探針をもつプローブでサンプル表面をなぞることにより、表面の3次元形状を計測する装置として開発された (図1)。空間分解能が非常に高いことが特長であり、結晶面等のフラットなサンプルに対しては原子分解能を有する。近年、より柔らかい高分子表面でもそれに準ずる分解能で観察ができるようになってきており、ラメラ結晶表面での分子鎖レベルの観察例が報告されている¹⁾。また、染色を必要とせず、大気中あるいは液中でも測定可能であり、さらには温度・湿度制御、雰囲気・溶液の灌流といっ

谷口 幸範：オックスフォード・インストゥルメンツ(株) アサイラム リサーチ事業部 (〒103-0006 東京都中央区日本橋富沢町12-20 日本橋T&Dビル) アプリケーション サイエнтиスト、博士 (理学)。2004年、東北大学大学院理学研究科物理学専攻修了。2012年、(株)アサイラムテクノロジー入社、会社合併後、現在に至る。専門は、AFMを用いた物性評価。

図1 (a) AFM装置の模式図. スキャナ, カンチレバー, カンチレバーのしなりを検出する光テコ検出系, およびそれらの制御系 (コントローラ, PC) から構成される. (b) 光テコの原理. カンチレバーのしなり量をレーザースポット位置の変位として検出する. しなり量は力に換算できる.

た環境制御, サンプルストレッチステージとの組み合わせも可能である.

形態観察からもう一步進んで, カンチレバーで「触れる」という特長を活かすことにより, 粘弾性や摩擦といった力学特性, 導電性や表面電位といった電気的特性, および軟化点や熱伝導性等の物性をナノスケールで評価できる. スクラッチやリソグラフィー等の表面加工的な使い方も可能である. 装置進化の解説は他に譲ることとし²⁾, 本稿では特にゴム材料との関係が深い力学特性の測定を中心に最新のトピックを紹介したい. タイヤをはじめ, 導電性ゴム, 免震ゴム, 建材用ゴム, 粘着剤, ABS等の樹脂製品, コーティング剤, 塗膜, 複合材, バイオ関連材料等の研究開発・分析等で実績があり, その応用範囲は広い. サンプルにはある程度の平坦さが要求され, クライオウルトラミクロトーム, 機械研磨, あるいはクロスセクションポリリッシャーを用いて作製した断面を測定することが多い.

3. AFMを用いた力学特性の測定

AFMで測定するのは探針-サンプル間に働く力である. 探針-サンプル間には静電気力, ファンデルワールス力, (表面吸着水による) 凝着力等の表面力が働く. マクロなスケールではあまり気にならないこれらの力がナノスケールでは無視できない影響を及ぼすことに留意が必要である. また, サンプルの力学応答には例えばどのくらいの変

形速度, 変形量に対してのものなのかにより, 粘弾性, 弾塑性, 降伏や破壊等, そこには本質的に多くの情報が含まれている. その中から弾性率等のサンプルの物性値を抽出するためにいくつかの測定方法 (測定モードとも呼ばれる) が開発されている. 大きく分けて, カンチレバーでサンプルを押し込むフォースカーブと呼ばれる方法と, カンチレバーをその共振で振動させてサンプルを叩き, 共振周波数や振幅の変化から力学物性を求めるロスタングメント測定やAM-FMがあり, 一長一短がある. AFMで得られる測定値の多くは探針とサンプルとの接触面積に依存するので, 物性値とするには後述するように接触面積を適切に見積もる必要がある. それを行わなくとも相対比較は可能である. その場合, 異なる個体のカンチレバーで取得したデータの比較はできない.

3.1 フォースカーブ/フォースマップ

フォースカーブではスキャナを一定速度でZ方向に動かしてサンプルを押し込み, その時のカンチレバーのしなり量から力を測定する. スキャナの動作量からカンチレバーのしなり量を引いたものがサンプルの変形量を表し, これを横軸にとり, 縦軸に力をとったグラフをフォースディスタンスカーブ, または単にフォースカーブと呼ぶ. 図2 (a) では単一成分材料で見られる典型的なフォースカーブ

図2 (a) 典型的なフォースカーブ. スキャナを動かし, カンチレバー先端の探針をサンプルへと近づけ押し込む. 力がある設定値に達したらスキャナを動かす向きを反転させサンプルから引き離す. (b) 硬い基板の上に柔らかい薄膜がある場合のフォースカーブ.

を模式的に示した。凝着力や、押し込みと引き戻しのカーブ間の面積から凝着・変形過程で散逸されたエネルギー量、そしてカーブの形を解析することにより弾性率が求められる(後述)。図2(b)では、硬い基板の上に非常に柔らかい薄膜がある場合のフォースカーブを示した。カンチレバーを押し込み探針が基板に近づく、その影響でフォースカーブが折れ曲がり、さらに押し込まれて基板に到達するとフォースカーブは垂直に立ち上がる。この間の変形量をみるとたまかな膜厚を知ることができる。また引き戻し時にテーリングが見られる場合があり、これはサンプルが離れず糸曳きが起こっていることを示している。このように、フォースカーブは多様な使い方ができる。

弾性率を求めるためには探針とサンプルとの接触面積を知る必要がある。AFMの場合、実際に触れている面積を直接見ることができないため、探針の物理的形状と、コンタクトモデルとを仮定して計算する(図3)。コンタクトモデルには凝着力の程度に応じてHertz, Derjaguin-Muller-Toporov (DMT), Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 等があり、使い分ける必要がある。ゴム材料では多くの場合JKRモデルの適用範囲にある³⁾。ポアソン比も必要なパラメーターである。解析は弾性変形を仮定しており、動的な影響や塑性変形は考慮されていない。フォースカーブを測定するにはできるだけ弾性変形のみ生じるような条件で行うのが望ましい。

サンプルの変形が弾性変形とみなせる押し込み量は限られているので、非常に弱い力と非常に小さい変形量での精度よい測定と制御が装置に要求される。具体的には、低ノイズ性に加え、耐振動性、低ドリフト性、低光干渉性といったことも含まれる。しばしばスキナナに使用されているピエゾ素子の非線形性のため、スキナナの動作量が正しく出力されず、その結果フォースカーブの横軸(Z位置)が信頼できない場合がある。これは再現性を悪化させる要因となるので注意が必要である。ポジションセンサーが搭載されている装置ではその心配はない。また、精度の良い測

定にはサンプルの変形とカンチレバーのしなりが両者とも適度に起こる必要があり、サンプルの硬さに応じた適切なバネ定数のカンチレバーを選ぶことが重要である。

XY位置をずらしながら多点でフォースカーブを測定することにより各点での物性値をマッピングすることができ、これはフォースマップ等と呼ばれる。非常に有用な方法であるが、測定に時間がかかるという問題がある。例えばスキナナのZ動作速度を1Hzで測定する場合、1本のフォースカーブ測定に1秒かかり、256×256点のマッピングを行うと18時間もかかってしまう。これをより短時間で取得すべく、高速で動作するフォースマッピングモードが開発された。これは最大数kHzでの動作が可能であり、256×256点のマッピングも数分で完了する。ただし、高速化にあたり各社独自の工夫を加えており、従来のフォースマップの完全な上位互換というわけではない。例えばZスキナナを一定速度ではなく正弦波的に動かす等の違いが生じている。出てくる値を鵜呑みにせず、弾性率算出の仮定が満たされているかに注意が必要である。

3.2 カンチレバーの共振を利用した力学物性測定法

ゴム材料等に対しての形状イメージングはカンチレバーの共振を利用したACモード(タッピングモード、間欠接触モード、ダイナミックモード等とも呼ばれる)により行われる場合が多い。このとき形状情報と同時に、カンチレバーを励振させる駆動信号とカンチレバーの応答信号との間の位相遅れの情報が得られる。この位相遅れには探針-サンプル間の相互作用が反映され、材料の違いに起因するコントラストが得られる場合があることが知られていた。しかしながら、前述のように探針-サンプル間の相互作用には粘弾性だけでなく凝着等が含まれ、また位相の値そのものも測定時のパラメーターに依存して変わることから、位相からサンプルの物性値を定量的に抽出することは困難と考えられてきた。

近年、凝着が無視できるような大振幅での激しいタッピング条件ならば、位相遅れと振幅からロスタングエントを算出できることが示され⁴⁾、ゴム材料にも利用され始めている。Kepas-Surawaらは天然ゴム(NR)/ブタジエンゴム(BR)ブレンドのドメインに関して報告している(図4)⁵⁾。GabrielらはNR/BR/カーボンブラック系でバウンドラバーの研究に利用している⁶⁾。また、Nguyenらにより定量性に関する注意点も報告されている⁷⁾。

通常のACモードイメージング時に、さらに高次の共振を加えた2周波数でカンチレバーを加振し、形状と弾性率、散逸エネルギーを同時に測定する方法も開発されている(AM-FMモード)^{1,8)}。カンチレバーの共振周波数はカンチレバーの寸法や材質によって決まるが、そこにサンプルとの相互作用が加わると、サンプルの主に弾性率に依存して共振周波数が僅かにシフトする。高次の共振周波数をイ

図3 Hertzコンタクトモデル。Fは触圧、Rは探針先端の曲率半径、 δ はサンプル変形量、aは接触半径、 E^* はreduced modulus、Eと ν はサンプルのヤング率とポアソン比、 E' と ν' はカンチレバー材質のヤング率とポアソン比である。Hertzモデルは凝着がない場合に適用できる。凝着がある場合へと拡張したDMT、JKRモデルもよく用いられる。

メージング中にリアルタイム計測し、探針先端形状とコンタクトモデルを仮定した理論式に基づき弾性率を算出する。また、サンプルの粘性や凝着力によってエネルギーが散逸する結果、高次の振幅が減衰する。高次の振幅が一定になるようにカンチレバーを加振するパワーをフィードバック制御し、その時のパワーを記録することによりエネルギー

散逸量が得られる。高次の共振はどんな種類のカンチレバーにも存在するので、カンチレバーの種類を問わず利用することができる。

3.3 各測定法の長所・短所

タイヤについて、共振を用いるAM-FMと、用いない高速フォースマップ (FFM) およびフォースマップ (FMap)

図4 NR/BRブレンドのロスタージェントマッピング。ロスタージェント値が0.9付近（白）の領域がNR, 0.7付近（濃い灰色）の領域がBR, ゼロ付近の小さな粒（黒）は酸化亜鉛と考えられる。加硫温度を変えるとゴムドメインのサイズが変わるものの、各ドメインのロスタージェント値は変わらない。測定周波数は300 kHz, 文献5) より許可を得て転載。

図5 ゴムタイヤのカミソリ断面。スキャンサイズはすべて500 nmとし、測定時間が約4分になるように測定点数を設定した。(a) AM-FMモード, 512×512点。位相像からフィラーと思われる部分のうち一部を点線で表示した。フィラー周囲に弾性率と散逸が大きい領域があるのがわかる。さらにゴム部の中に散逸が小さい領域が見えている (*印)。(b) 高速フォースマップモード (FFM), 128×128点。Z動作レートは170 Hz。フィラーとその周囲が硬く見えている。フォースカーブ図中の点線はJKRモデルでのフィッティング結果である。(c) フォースマップモード (FMap), 16×16点。Z動作レートは1 Hz。

測定を行った結果を示す(図5)。それぞれの測定時間が4分となるよう、解像度の調整を行った。AM-FMでは弾性率像と散逸像でフィルター近傍に硬く、散逸の大きな境界層の存在が明瞭に観察されている。FFMはそれに準じる解像度であり、弾性率の大きな部分が点在している様子がわかる。FMapの解像度ではフィルターの判別は難しい。弾性率の値に関しては、1 Hzで測定したFMapではカーブのフィッティング結果はJKRモデルと非常によく一致しているが、FFM(170 Hzで測定)では粘性効果のためモデルとの一致はやや劣る。AM-FMでは高次の共振周波数が約1 MHzであることと、凝着力を考慮に入っていないHertzモデルで計算しているため、全体的に非常に大きな弾性率の値が示されている。押し込み深さに関しても各手法で異なる。AM-FMでは押し込み深さは計算上数nm以下であり、表層のゴム部の情報がよく反映されている。一方、FMapでは10 nm程度、FFMでは40 nm程度であり、比較的深いところまで到達している。

共振を利用したAM-FMやロスタングメント測定のメリットはその高いSN比にある。その理由は、1ピクセル分のデータを取得する間にカンチレバーは何百回もサンプルを叩いており、その平均化された量を見ているからである。高いSN比を活かして高解像度、高コントラストのイメージを短時間で得ることができるので、広いエリアに点在する細かい構造を探索するような目的に向いている。例えば 1024×256 ピクセルのイメージを1分以内に測定することも装置によっては可能である。またAM-FMはフォースカーブでは非常に微小な変形しか起こらないような硬い材料に対しても有効であり、一本のカンチレバーでカバーできる弾性率の測定レンジが広いという利点がある。その半面、測定周波数がカンチレバーの共振周波数に決まってしまう、それが非常に高いため、周波数依存性の大きなサンプルや、また凝着力が大きいサンプルに対しては現状注意が必要である。

押し込み深さを変えたい場合にはフォースカーブが簡単である。フォースカーブではカンチレバーの種類と測定パラメーターにより、ある程度自在に押し込み深さを変えられる。100 nmを超えるようなもっと深い押し込み量での測定も可能である。ACモードベースのロスタングメント測定やAM-FMでは、測定パラメーターを変えてもそれほど押し込み深さは変わらない。

今回は紹介していないコンタクト共振等、AFMを用いたナノ力学物性の測定には種々の測定法があるため、それぞれの特長を踏まえて目的に合った適切なものを使用するのが望ましい。高速な測定方法で広いエリアをサーベイした後、興味あるポイントでフォースカーブを行い1 Hzの物性値を求める等、複数の測定方法を組み合わせた使い方が良いだろう。

4. カンチレバー

サンプルに直接触れる部分であるカンチレバーは非常に重要である。カンチレバーは繊細な部品であり、製造上不可避なレベルのわずかな厚みの違いによっても、200%以上にも及ぶバネ定数のバラつきが生じてしまう。このことは力学計測の定量性に影響を及ぼす。したがって、個々のカンチレバーについて、その個体のバネ定数を求めておく必要がある。これにはサーマル法⁹⁾、Sader法¹⁰⁾等が用いられる。

もう一つ定量的測定に不可欠な情報が探針の形状である。例えばJKRの解析解は探針を球形とみなしその曲率半径Rがパラメーターとなっている。しかし実際の探針は個体差が大きくカタログ値は参考程度にしかない。加えて、必ずしもきれいな球形ではなく凸凹があることにも留意しておく必要がある。実効的なRを求めるためには、弾性率が既知のサンプルを測定し逆算して求める方法や、非常に尖った形状をもつチップキャラクタライザーをイメージングした結果からブラインド・リコンストラクションにより求める方法がある¹¹⁾。最終的な弾性率の誤差についてはバネ定数の測定誤差とも合わせて前者で10%前後、後者ではそれ以上の誤差が生じ得ると考えておいた方がよい。近年では力学測定用として先端に数十nmから数 μm まで様々な大きさの球を付けたカンチレバーが市販されている。一般的なイメージング用探針より水平分解能は落ちるものの、弾性率の定量性にメリットがある。

よく見受けられるのが、測定中に探針が折れて欠損したり、逆に何かが付着してしまったりすることである。どちらも結果に深刻な影響を及ぼすため注意が必要である。こういった探針の変化は、最初のサンプルを再度測定して同じ値が得られるかどうかで簡単にチェックできるので、サンプル間の相対評価を行う際には確かめておくべきである。探針の恒常性を高めるため、先端にカーボンファイバーを付けたものや、探針がダイヤモンドで作られたカンチレバーが市販されている。探針の汚染を防ぐという意味においても、サンプル測定面はできるだけフレッシュに調整したものがよい。いろいろな条件にもよるが、作製して半年も経過したサンプルでは表面に容器やテープ由来の汚れが多量に付着しており、形状は測れても物性測定には支障をきたす。

5. おわりに

AFMが市販されるようになりおよそ30年が経とうとしているが、その間AFMは形状だけでなく物性をマッピングできる装置として進化を遂げてきた。単に形状を測定するのに比べ、物性を定量的に測定するためには装置側に要求されるスペックも高くなる。それに伴い市販装置も多様

化し、数百万円の教育用単機能機から数千万円の高機能かつ操作性を向上させたものまで多くのモデルが販売されている。大学等の研究室レベルではAFMと動的粘弾性測定や分光法との組み合わせ等の研究開発^{12, 13)}が行われており、AFMを用いたナノ物性評価は現在も発展途上にあるといえる。今後の展開にも期待していただきたい。

References

- 1) Kocun, M.; Labuda, A.; Meinhold, W.; Revenko, I.; Proksch, R.: *arXiv*, 1702, 06842
- 2) Ishii, K.: *O plus E*, **35** (1), 23-24 (2013)
- 3) Nakajima, K.; Liu, H.; Ito, M.; Fujinami, S.: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56** (7), 258-266 (2013)
- 4) Proksch, R.; Kocun, M.; Hurley, D.; Viani, M.; Labuda, A.; Meinhold, W.; Bemis, J.: *J. Appl. Phys.*, **119**, 134901 (2016)
- 5) Kepas-Suwara, A.; Cook, S.: *Tire Technology International Annual Review*, 40-44 (2015)
- 6) Gabriel, D.; Karbach, A.; Drechsler, D.; Gutmann, J.; Graf, K.; Kheirandish, S.: *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 501-511 (2016)
- 7) Nguyen, HK.; Ito, M.; Fujinami, S.; Nakajima, K.: *Macromolecules*, **47** (22), 7971-7977 (2014)
- 8) Herruzo, ET.; Perrino, AP.; Garcia, R.: *Nat. Commun.*, **5**, 3126 (2014)
- 9) Hutter, JL.; Bechhoefer, J.: *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 1868 (1993)
- 10) Sader, JE.; Sanelli, JA.; Adamson, BD.; Monty, JP.; Wei, X.; Crawford, SA. et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 103705 (2012)
- 11) Villarrubia, JS.: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **102**, 425 (1997)
- 12) Igarashi, T.; Fujinami, S.; Nishi, T.; Asao, N.; Nakajima, K.: *Macromolecules*, **46** (5), 1916-1922 (2013)
- 13) Yano, T.; Tsuchimoto, Y.; Mochizuki, M.; Hayashi, T.; Hara, M.: *Appl. Spectrosc.*, **70**, 1239-1243 (2016)

日本語表記参考文献

- 2) 石井孝治 : *O plus E*, **35** (1), 23-24 (2013)
- 3) 中嶋健, 劉浩, 伊藤万喜子, 藤波想 : *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56** (7), 258-266 (2013)

*

*

*

*

*