原子間力顕微鏡を用いた高分子表面のナノ力学物性解析[†]

藤波 想・額賀英幸・中嶋 健・西 敏夫

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 ☎ 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(2006 年 4 月 7 日受付；2006 年 6 月 20 日掲載決定)

Nanomechanical Property Analysis of Polymer Surfaces by Atomic Force Microscopy

So FUJINAMI, Hideyuki NUKAGA, Ken NAKAJIMA and Toshio NISHI

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

(Received April 7, 2006 ; Accepted June 20, 2006)

Atomic force microscopy (AFM) is now recognized as one of the major tools to investigate the structural and mechanical properties of polymer surfaces. We were particularly interested in information obtained from force-distance curves of rubbery or melt state samples. By analyzing the force-distance curves, the sample deformation by the force applied on the surface and the resultant real height free from sample deformation were estimated. The force-distance curves also gave us Young's modulus by analyzing curves with Hertz theory. Thus, when force-distance curve measurements were performed on every point of the sample (force-volume measurements), we could obtain a sample deformation image, a real height image, and a Young's modulus image simultaneously. We demonstrated the application of this method on the blend of unvulcanized natural rubber and ethylene-propylene diene elastomer.

1. は じ め に

原子間力顕微鏡¹⁾は、高分子や生体分子のような弾性的性質を持つ試料の観察ツールとして広く用いられるようになった²⁾。そのなかで、コンタクトモードや間欠コンタクトモード（タッピングモード）が試料表面の凹凸を観察するための主要な測定方法として用いられている。しかしながら、どちらの測定モードでも、探針が試料表面と接触して走査しているために、得られる凹凸像は探針と試料間に働く力によって変形の影響を受けている。Jiao と Schäffer は最近、タッピングモードやコンタクトモードで測定された染色体の凹凸像は、その力による変形を受けており、軟らかい試料の凹凸像を正確に得るためにはフォースマッピングモードで測定する必要があると報告している³⁾。

一方、AFM は試料表面の弾性率を測定するツールとしても有用である。この研究について、いくつかの報告

がある^{3~8)}。AFM の空間分解能は原子オーダー、力の検出精度はピコニュートンのオーダーであり、それゆえ AFM は、高分子や生体分子のようにナノメートルスケールでヤング率の分布がある試料の力学物性を測るのに非常に適しているだろう。実際、Lemieux らはフォースボリューム測定（この手法については後述する）から 2 成分からなるポリマーブラシの凹凸像とヤング率像を求めている⁴⁾。

本論文で我々は、軟らかい試料の正確な凹凸像を得る手法について説明する。この手法では、凹凸像と同時に試料表面のヤング率分布も得ることができる。それゆえ、とりわけゴム状、あるいは溶融試料などにこの手法は有用であると考えられる。最終的には、高分子のナノメートルスケールでのレオロジー（ナノレオロジー）について解明する手法の確立を目指している⁹⁾。

本研究では、モデルサンプルとして、未架橋の天然ゴム (NR) とエチレンプロピレンジエンエラストマー (EPDM) からなるゴム状高分子のブレンド薄膜を用いた。

[†] 第 25 回表面科学講演大会（2005 年 11 月 17 日～11 月 19 日）にて発表

E-mail: sfujinami@polymer.titech.ac.jp

2. 実験方法

2.1 試料調製

NR 10 mg と EPDM 10 mg を 5 ml のトルエンに溶解させ、それをガラス基板上に 2 μ l 滴下して薄膜を生成した。続いて、真空中で 100 $^{\circ}$ C に加熱し、1 時間アニールし、溶媒を取り除いた。

2.2 測定手法

原子間力顕微鏡には、Nanoscope IV (Veeco Instruments) を用いた。カンチレバーは窒化シリコン製の NP wide short (Veeco Instruments) を用いた。ばね定数を測定する手法は、熱振動を用いる方法¹⁰⁾、溶媒中の粘性抵抗から求める方法¹¹⁾、微少な質量を付加した際の共振周波数の変化から求める方法¹²⁾など、いくつかの方法が確立されている。本研究では熱振動スペクトルを用いる Pico-Force Controller (Veeco Instruments) の Thermal Tune モードを使用した。測定は蒸留水中で行い、単純調和振動子モデルにフィッティングすることでばね定数を得た。得られたばね定数は 0.35 N/m である (なお、公称値は 0.58 N/m とされている)。

ポリマーブレンドの局所的な力学物性を求めるために、本研究ではフォースボリューム測定を用いた。この測定手法では、試料の 2 次元平面を格子点 (本研究では 64 $\times$ 64 点) に分割して、その各点に対して、一定のカンチレバーの反り (トリガーセットポイント) になるまでのフォースディスタンスカーブを記録する。トリガーセットポイントに達した時の z ピエゾスキャナの位置も記録されていて、これが試料の一定負荷下での凹凸像を与える。

2.3 解析手法

荷重を受けた 2 つの物体の接触問題は、現在多くの理論モデルが提唱されており、その中にはフォースディスタンスカーブの解析に使われているものもある¹³⁾。その中でも、Hertz 理論は、凝着を考えないゆえの単純さから、フォースディスタンスカーブ解析にもっとも幅広く用いられている。一方で、Johnson-Kendall-Robert (JKR) モデルのような、凝着の効果を考慮した複雑な理論を採用したものもある^{6, 14)}。我々は、測定を蒸留水中で行い凝着の影響を最小限に抑えたので、Hertz モデルを採用した。

Fig. 1 に示すように、フォースディスタンスカーブによって、各点での z ピエゾスキャナの変位とカンチレバーの反りの関係が得られる。試料と探針が接触した際のピエゾスキャナの変位を z_0 とすると、探針と接触しているのが硬い試料の場合、カンチレバーの反り Δ と、接触してからのピエゾスキャナの変位 $z - z_0$ は等しくな

Fig. 1. The schematic drawing of the relationship between a sample deformation and a cantilever deflection for stiff and elastic samples.

る。しかし、試料が軟らかい場合、カンチレバーの反りが与えられたトリガーセットポイントに達するために、より大きなピエゾスキャナの変位を要する。これは、ピエゾスキャナの変位とともに、カンチレバーが反るだけでなく、試料自身も変形してしまっているからである。すなわち、試料の変形を δ とすると

$$z - z_0 = \Delta + \delta \quad (1)$$

の関係がある。

(1) 式の関係に加え、カンチレバーの反りと力に Hooke の法則

$$F = k\Delta \quad (2)$$

が成り立つと仮定することで、フォースディスタンスカーブより、力-試料変形量曲線を得ることができる。カンチレバーの先端が円錐状で試料に比べて十分硬い場合、Hertz 理論から以下の関係が得られる：

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{F(1-\nu^2)}{E \tan \alpha}} \quad (3)$$

ここで、 α は探針の半頂角であり、 ν はポアソン比である。半頂角は公称値から 35 $^{\circ}$ を、ポアソン比にはゴム材料で一般的な 0.5 を用いた。(1)、(2) 式から得られた力-試料変形量曲線に対して、(3) 式の回帰解析を行うことで、各点でのヤング率を求めることができる。

なお、試料に加わる力と試料変形量からヤング率を求めているため、測定に用いるカンチレバーの選定は非常に重要である。もし用いるカンチレバーのばね定数がとても小さければ試料表面はほとんど変形しない。逆に、ばね定数が非常に大きければ、試料変形に対してカンチレバーはほとんど反らない。いずれも、回帰解析でヤング率を導出するには不適當である。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、タッピングモードによる NR/EPDM 50:50 ブレンドの位相像を示す。測定は大気中で行い、カンチレバーは共振周波数 $\sim$ 300 kHz の OMCL-AC160TS (オリンパス) を用いた。ドメインマトリックスの相分離

構造が明らかに観察されるが、ドメイン-マトリックス間で位相コントラストに違いがほとんどなく、どちらがNRリッチ相でどちらがEPDMリッチ相かを決定するのは困難である。

次に、蒸留水中で同試料に対してフォースボリューム測定を行った。スキャンサイズは10 μm 、トリガーセットポイントは50 nmである。その中のマトリックス部分とドメイン部分の典型的なフォースディスタンスカーブをそれぞれ Fig. 3 (a), (b) に示す。

Fig. 2. Tapping Mode phase image of a NR/EPDM 50:50 blend film cast on a glass plate (scan size: 10 μm). Though the sea-island structure is clearly observed, it is difficult to deduce which NR-rich domains are.

フォースディスタンスカーブはピエゾスキャナの変位とカンチレバーの変位の関係である。これを (3) 式に回帰分析するために、試料接触時のピエゾスキャナの変位 z_0 を求めて試料に加わる力と試料変形の関係に変換する必要がある。フォースディスタンスカーブの数は1回の測定で $64 \times 64 = 4096$ 点と非常に多く、手動で全ての接触点を求めるのは困難である。そこで、押し込み過程の最初(未接触の状態)から隣接するサンプリング点での変位 $z_{n+1} - z_n$ を順番に調べて、それが初めて次の関係を満たす z_n の値を z_0 としてコンピュータ上のプログラムで処理した。

$$z_{n+1} - z_n > 0.5 \text{ nm} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

大抵のカンチレバーの熱雑音や、カンチレバーそのものの自励発振によるノイズは0.5 nm よりも十分小さい。本研究の場合、各フォースカーブのサンプリング数は128(押し込み過程64点、引き離し過程64点)であり、Fig. 3 (a) では44点目で、Fig. 3 (b) では54点目で上の条件を満たしている。Fig. 3 (a) の未接触である1点から44点目までのカンチレバーの反りの標準偏差は0.07 nm, Fig. 3 (b) での1点から54点目までのそれは0.10 nm であり、ともに0.5 nm より十分に小さい。得られた接触点 z_0 と (1) 式, (2) 式より Fig. 3 (c), (d) の関係が得られた。特異的なエラーにより数点のみ接触点の導出に失敗した点があったので、これらについては手動で接触点を設定した。得られた Fig. 3 (c), (d) の

Fig. 3. (a), (b) Typical force-distance curves on matrix phase and domain phase, respectively, of a NR/EPDM 50:50 blend film. (c), (d) Force-deformation relationships which were derived from (a) and (b), respectively (circles). The curve-fitting results (line) are also depicted.

Fig. 4. Results of force-volume measurement on a NR/EPDM 50:50 blend film at the same time and the same location. (a) Force-volume (apparent) height image, (b) sample deformation image, (c) reconstructed real height image and (d) Young's modulus distribution image. The scan size is 10 μm . The trigger threshold is 50 nm. A force-distance curve is incorporated for each 64 $\times$ 64 pixels.

関係に (3) 式への回帰解析を用いることで、それぞれ 0.86 MPa, 5.5 MPa のヤング率を得た。回帰解析の結果は実線で示してある。得られた曲線は実験データによく一致した。なお、Fig. 3 (a), (b) には押し込み過程だけでなく引き離し過程も示してある。押し込み過程では凝着による探針の反りは見られず、回帰解析からも Hertz 理論の適応は妥当に思えるが、引き離し過程では強い凝集力が観測されている。本論文では、その詳細には立ち入らないが、引き離し過程の凝着力を評価することから表面の物性に関する有用な情報を得ることが可能であり、現在その研究も進行中である。

次にフォースボリューム測定での凹凸像を Fig. 4 (a) に示す。この凹凸像は、(コンタクトモードの摩擦による影響を無視すれば) トリガーセットポイントが同じコンタクトモードの与える凹凸像と本質的に等しい。トリガーセットポイントの 50 nm はコンタクトモードで加える力のオーダーである。試料が十分硬ければ、記録されたピエゾスキャナの変位は試料表面の実際の凹凸像に等しくなるだろうが、試料が軟らかい場合、Fig. 1 に示したように、試料も変形してしまい、スキャナの変位が

試料表面の凹凸を正確に反映しない。

一方、フォースディスタンスカーブ測定からは、試料変形量を求めることができる。Fig. 3 (a), (b) では最大押し込み時(トリガーセットポイント)はそれぞれ 180 nm, 70 nm である。この変形量をフォースボリューム測定によって試料全面で測定し画像化したものが Fig. 4 (b) である。マトリックス部分では 150~200 nm, ドメイン部分では 60~80 nm 変形している。見かけの凹凸像 Fig. 4 (a) に Fig. 4 (b) の変形量を用いて補正することで、力の加わっていない状態での凹凸像、すなわち真の凹凸像を得ることができる。Fig. 4 (c) にその結果を示す。Fig. 4 (a) ほど凹凸が激しくないことがわかる。本研究で用いた試料は Fig. 4 (c) に見られるようにもともと数百 nm の凹凸を持つゆえ、見かけの凹凸像 Fig. 4 (a) と定性的には構造差が見られない。しかし、NR/EPDM のように弾性率が近い試料でも 100 nm 程度の変形量差が生じていることは忘れてはならない。より平滑な試料、弾性率の差の大きい試料では、見かけの凹凸像は実際の凹凸像とは完全に異なる結果を与えることもあり得る。コンタクトモード、タッピングモードで得られた画像は、常に探針による変形の影響があることを忘れてはならない。この点で、フォースボリューム測定は、力のかかっていない状態の凹凸像を得ることができるため、非常に有用であろう¹⁵⁾。

Fig. 4 (d) は回帰解析によって得られたヤング率像である。試料表面全面で回帰曲線は非常によく測定結果に一致した。ヤング率分布からもマトリックス・ドメイン構造が観察され、マトリックス部分で 0.7~3 MPa, ドメイン部分で 5~8 MPa の値を示した。巨視的な系では NR よりも EPDM の方が弾性率が高いことから、ドメイン部分が EPDM リッチ相を表していると推測される。

このように、フォースボリューム測定では、試料表面の真の形状像とともに、ヤング率分布をサブミクロンオーダーの高い解像度で得ることができる。ここで、得られた像の分解能について考察する。Fig. 4 のスキャン範囲は 10 μm であり、それを 64 $\times$ 64 点に分割して測定しているため、Fig. 4 の各ピクセルの一辺の長さは 156 nm である。一方、トリガーセットポイントでの接触面積は、局所的な試料の硬さに依存するが、軟らかい部分では接触半径が 100 nm 程度になるため、水平分解能は現状ではその程度のオーダーにとどまる。単純に水平方向のサンプリング数を上昇しても、今以上の水平分解能向上は望めない。本研究のような軟らかい試料では接触面積が広くなりやすく、水平分解能がこの程度のオーダーにとどまるが、それでも単純に探針の角度を鋭くする、押し込み量を小さくするなどである程度分解能を向上させる

ことができるだろう。 z 方向の分解能について考えると、本実験の場合、ピエゾスキャナの動作範囲は 800 nm で、サンプリング数はシステム上の制約から往復で 128 点なので、各点間の距離は 12.5 nm である。接触点を求める際には、これだけの誤差が含まれる。この点に関してはサンプリング数の増加など今後改善していく余地があり、現在、装置の改良を行っているところである。

4. 結 論

AFM のフォースボリューム測定を用いて、試料変形の影響を取り除いた真の形状像を得ると同時に、ヤング率の分布を測定することに成功した。タッピングモードやコンタクトモードでは観察された凹凸像に試料変形の影響が入り込むことを回避できず、高分子や生体試料など軟らかい試料、とくに弾性率の分布のある試料ではこの手法が唯一正しい表面形状を与える。なお、タッピングモードのフォースディスタンスカーブを利用する方法も現在検討中である¹⁶⁾が、複雑な相互作用をモデル化する必要があり、今後の課題である。得られたヤング率像から、試料表面でのサブミクロンオーダーでの定量的な情報を取得できた。現状では、試料の軟らかさにもよるが水平分解能が 100 nm 程度に限られているが、これを改善していくことで定量的なナノレオロジー物性解析手法を確立できるであろう。

謝 辞

本研究は NEDO 委託事業として行われており、「精密高分子技術プロジェクト」の一環で行われたものである。

また、NR、EPDM はブリヂストン株式会社に提供いただいた。ここに、関係者各位に謝意を表する。

文 献

- 1) G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 2) S.N. Magonov: "Surface Analysis with STM and AFM" (VCH, German 1996).
- 3) Y. Jiao and T.E. Schäffer: Langmuir **20**, 10038 (2004).
- 4) M. Lemieux, D. Usov, S. Minko, M. Stamm, H. Shulha and V.V. Tsukruk: Macromolecules **36**, 7244 (2003).
- 5) H. Haga, S. Sasaki, K. Kawabata, E. Ito, T. Ushiki and T. Sambongi: Ultramicroscopy **82**, 253 (2000).
- 6) Y. Sun, B. Akhremitchev and G.C. Walker: Langmuir **20**, 5837 (2004).
- 7) A.C.M. Chong and D.C.C. Lam: J. Mat. Res. **14**, 4103 (1999).
- 8) S.A. Chizhik, Z. Huang, V.V. Gorbunov, N.K. Myshkin and V.V. Tsukruk: Langmuir **14**, 2606 (1998).
- 9) K. Nakajima, H. Yamaguchi, J.C. Lee, M. Kageshima, T. Ikehara and T. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 3850 (1997).
- 10) J.L. Hutter and J. Bechhoefer: Rev. Sci. Instrum. **64**, 1868 (1993).
- 11) T. Wang and A. Ikai: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3912 (1999).
- 12) J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek and P.K. Hansma: Rev. Sci. Instrum. **64**, 403 (1993).
- 13) R. García and R. Pérez: Surf. Sci. Rep. **47**, 197 (2002).
- 14) 中嶋 健, 酒井康博, 伊藤耕三, 西 敏夫: 機能材料 **24** (10), 24 (2004).
- 15) H. Nukaga, S. Fujinami, H. Watabe, K. Nakajima and T. Nishi: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5425 (2005).
- 16) 中島 健, 藤波 想, 額賀英幸, 渡部浩行, 北野宏樹, 大野直人, 遠藤克佳, 金子美枝, 西 敏夫: 高分子論文集 **62**, 476 (2005).