原子間力顕微鏡によるナノメカニクスの現状と展望

中嶋 健^{1,2}・伊藤万喜子¹・梁 曉斌¹・松江 要³¹東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 ☎ 152-8522 東京都目黒区大岡山 2-12-1²東北大学 材料科学高等研究所 (AIMR) ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1³九州大学 マス・フォア・インダストリ研究所 (IMI), ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I²CNER)

(2017 年 6 月 1 日受付; 2017 年 8 月 22 日掲載決定)

Present and Future of Nanomechanics by Atomic Force Microscope

Ken NAKAJIMA^{1,2}, Makiko ITO¹, Xiaobin LIANG¹ and Kaname MATSUE³¹Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8522²Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577³Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

(Received June 1, 2017; Accepted August 22, 2017)

Nanomechanics based on atomic force microscope (AFM) is reviewed. Tapping-mode phase imaging gives information of energy dissipative process during the contact between AFM probe and elastic or viscoelastic surface, which includes adhesive interaction as well as viscoelastic loss. The understanding of time-temperature superposition principle is crucial to interpret the data correctly. AFM nanomechanics based on “slow” force-distance curve analysis can also offer a lot of insights on materials’ mechanical properties. Young’s modulus, adhesive force and viscoelastic work can be imaged. The paper devotes AFM analysis of block copolymer-type thermoplastic elastomer, in order to interconnect nanoscopic information and macroscopic mechanical properties evaluation, in which a new mathematical approach, computational homology may play an important role.

KEYWORDS : nanomechanics, atomic force microscope, energy dissipative process, viscoelastic loss, block copolymer

1. は じ め に

原子間力顕微鏡 (AFM) は走査プローブ顕微鏡 (SPM) ファミリーの一つで, ナノメートルオーダーの曲率半径をもつ鋭い探針を試料表面の凹凸に沿って走査し, 試料の凹凸像を得る顕微鏡である。この AFM を試料の力学的性質を取得するために利用することができ, 凹凸像が提供する以上の情報に多くの研究者が魅了されている。本稿では AFM ナノメカニクスの現状と展望について, 高分子材料を対象に事例紹介する形で概観する。

2. タッピングモードとその拡張

カンチレバーをその共振周波数近傍で振動させ, 表面を“叩き”ながら走査するタッピングモードは, コンタクトモードでは避けることのできない試料ダメージを低減できるために市販 AFM 装置のほとんどにおいて最も標準的な走査モードとなっている。さらに試料表面との相互作用によって変化するカンチレバー先端の振動と励振振動との間の位相差を画像化する位相イメージングが, 凹凸像ではわかりにくい物性コントラストが得られる手法として古くから利用されている。ただしその像解釈においては, 今でも誤解されているケースが多く見受けられるのが実情である。位相変化は主にエネルギー散逸が要因であり, したがって必ずしも試料の“硬さ”の

違いを表してはいない¹⁾。結果的には“硬さ”の順にコントラストがつく場合も多いので誤解が生じるのも仕方がないが、硬さで表現するのはそろそろ止めにしたい。エネルギー散逸のパスには二つの寄与が考えられる²⁾。凝着ヒステリシスと粘性である。前者のために、たとえ同じ硬さでも凝着力の違いとして位相差が生じうる。後者については真に粘性を捉えているのかどうか確認する手段があり、それを怠ってはならない³⁾。粘性に起因するということに着目し、位相情報を試料の損失正接に変換する式も提案されている⁴⁾。しかし凝着ヒステリシスのコンタミがある状態では損失正接を過大評価してしまい、巨視的測定で得られる損失正接とは齟齬が出る場合が多い⁵⁾。凝着力を低減しつつ測定できれば粘性を浮き立たせることが可能となろう。

より重要なことは、動作周波数であるカンチレバーの共振周波数が 100 kHz から 1 MHz オーダーと、巨視的な粘弾性計測の標準的な周波数帯と大きく異なるという点である。高分子材料は本質的に粘弾性体であるため、異なる周波数に対する応答に違いが現れる。1 Hz でゴムのように振る舞う材料が 100 kHz でガラスのように振る舞うことは決して珍しくない。像解釈の際、このことを念頭に置いておくことが肝要となる。同様の理由から多周波数モードにも注意が必要である。タッピングモードで凹凸像を取得しながらカンチレバーに高調波振動を畳み込み、その高調波に対する応答から弾性率像を取得する試みがあるが⁶⁾、より高周波数の測定なのでより低温での測定と等価となる。そういう条件で得られる弾性率に興味がある場合を除けば、巨視的な物性値との違いに苦しむことになる。

3. AFM ナノメカニクス

AFM を用いて試料の力学物性を取得する一つの大きな目的は、複合材料など複数の成分からなる材料の巨視的力学物性をナノスケールの力学物性に要素還元して議論を行いたいということにある。そこでその要素の弾性率が上述のように巨視的な物性とかけ離れていては話にならない。計測時間は犠牲になるが、“遅い”周波数で測定するのが最も近道である。そういう意味では AFM 開発当初から存在するフォースディスタンスカーブ測定が適している。フォースカーブを多点で測定するフォースボリューム (FV) モード、あるいはフォースマッピングモードを基本に、接触力学の知識を動員して、弾性率などの物性値をマッピングする AFM ナノメカニクスが今もなお注目を浴びているのにはそういった事情がある。近年、著者のひとりを中心に ISO 標準化が進められており、定量性に対する信頼感も増している⁷⁾。なお

このフォースマッピングにも高速化の動きがある。kHz 前後の加振を行うものであるが、この場合も周波数に 3 桁の違いがあるため、温度に敏感な材料の場合には注意を要する。

AFM ナノメカニクスに利用できる接触力学の体系については既報⁸⁾が多数存在するのでそれらを見ていただくとして、ここでは実例を示すことでどのように弾性率評価を行っているのかを示す。一つだけつけ加えておくと、接触力学は主に弾性体を対象としているために、弾性域で測定を行わねばならないということである。試料にかかる力がたとえば 10 nN だとする。非常に小さな力であるが、接触面積が 10 nm² だとすると接触圧は 1 GPa になる。この圧力はほとんどのプラスチックの降伏応力をうわまっており、試料には不可逆な塑性変形が生じる。そのような条件で弾性接触力学を用いるのは間違いである。

4. ブロックコポリマー

本稿では以下、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロックコポリマー (SEBS, 旭化成製 H1051, スチレン量 42%) を対象に行った各種実験結果を示していく。SEBS を含むブロックコポリマー (BCP) はブロック組成や分子量、加工条件によって、そのマイクロ相分離構造が変化することが知られている。マイクロ相分離構造は物性に大きく影響しており、ナノ領域での構造と物性の関係を数値化して理解することはマクロ物性のコントロールに非常に重要である。スチレン (以下 St と略す) ブロックは材料の中で常温では架橋点のように振る舞うため、エチレンブチレン (以下 EB) ブロックのもつ弾性を巨視的に支える。そのため SEBS は常温でゴム弾性を示す。一方、高温では St ブロックも流動するようになるため熱可塑性樹脂のように振る舞い、成型性に優れる。このようにゴムと熱可塑性樹脂の性能をあわせもつため、熱可塑性エラストマー (TPE) と呼ばれる。Fig. 1 に示したのは SEBS プレスシートの粘弾性データである。実線、破線がそれぞれずり貯蔵弾性率 G' 、ずり損失弾性率 G'' で、点線が損失正接 (G''/G') である。 G'' のピークとして求めたガラス転移温度 T_g は -45°C と 87°C にあり、それぞれ EB 相と St 相の T_g である。したがって、この試料の場合は巨視的な意味でゴム弾性が発現するのはこの二つの温度の間ということになる。

実際の製品として展開する場合には射出成型などの手法が取られ、その場合のマイクロ構造は以下で示すようなものとは異なる⁹⁾。しかしここでは基礎研究を指向し、SEBS のトルエン溶液からスピンコート法で調整した膜厚 10 μm 程度の薄膜表面を対象に研究を行った。スピ

Fig. 1. Viscoelastic properties of SEBS press sheet.

ンコートの後、ドラフトチャンバー中で1日自然乾燥、引き続き3日間室温で真空乾燥させ、残留溶媒を除去した。このような試料作成法ではいわゆる表面濃縮層が生じる可能性があるが、後述するように今回の試料ではその影響は少ない。

5. ブロックコポリマーの AFM

5.1 タッピングモード

Fig. 2 に示したのはタッピングモード位相像からの計算で得られる (a) エネルギー散逸 (E_{dis}) 像と (b) 損失正接 ($\tan \delta$) 像である。走査範囲は $1.0 \mu\text{m}$ であった。どちらも位相 ϕ と振幅比 A/A_0 の関数として

$$E_{\text{dis}} = \frac{\pi k}{Q} A A_0 \left(\sin \phi - \frac{A}{A_0} \right) \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{\sin \phi - A/A_0}{\cos \phi} \quad (2)$$

と書ける。ここで k , Q はカンチレバーのバネ定数と Q 値である。本来は共振周波数と動作周波数の比が関数に含まれるが、ここでの実験ではそれは無視できる範囲で条件設定した。

Fig. 2 (a) の E_{dis} 像からこの試料には二つの領域があることがわかる。SEBS は発達したシリンダー構造をもち、一部ラメラ化しているが、その中で散逸の少ないのが St 相で、多いのが EB 相である。画像からヒストグラムを取り、ピーク分離した結果得られる比は 41:59 となり St 量の 42% とよい一致を示した¹⁾。ただし、ガラス状態にあると思われる St 相にもエネルギー散逸があるのは一見すると不思議である。答えには二つの可能性があり、一つは凝着ヒステリシスによるエネルギー散逸である。もう一つの可能性は BCP ならではのマイクロ相分離構造に起因する。St 相をタッピングしていても、すぐとなりには“軟らかい”EB 相があり、その部分の影響が少なからず存在するからだと考えられる。

Fig. 2. Tapping-mode AFM images of SEBS, (a) energy dissipation and (b) loss tangent. Scan sizes are $1.0 \mu\text{m}$.

のである。この二つの寄与を切り分けすることは簡単ではなく、今後の課題である。Fig. 2 (b) の $\tan \delta$ 像にも同様のマイクロ相分離構造が見られる。EB 相の $\tan \delta$ が大きく、St 相の $\tan \delta$ が小さいのは E_{dis} 像と同じである。しかしながら、我々が $\tan \delta$ というときにはやはり巨視的物性値との比較が気になる。Fig. 1 に示したようにこの材料の室温における $\tan \delta$ は 0.1 程度である。タッピングモードの動作周波数から想定して、室温から -40°C 程度低い温度の試料状態を観察していると考えても 0.2 から 0.3 である。Fig. 2 (b) のコントラストはもっと大きく、10 倍程度 $\tan \delta$ を過大評価している。AFM を用いた $\tan \delta$ 評価の定量性は AFM 業界での検討課題の一つである。今後の発展に期待したい。一つの解答は我々の最近の論文に見いだせる¹⁰⁾。

5.2 FV モード

FV モードでフォースマッピングし、フォースカーブ解析を行って得た AFM ナノメカニクスの結果を Fig. 3 に示した。走査範囲は $1.0 \mu\text{m}$ であった。(a) がカンチレバーを試料に近づけていく過程で、探針が試料からの引力を感じて試料側にジャンプインするときの凝着力である。一度接触した後に引き離し過程で得られる最大凝着力と比べて、この凝着力はマテリアルコントラストを正確に反映することが多い。実際、凝着力の低い St 相の比率は 42% であった。(b) が凝着を取り扱える接触

Fig. 3. FV-mode AFM images of SEBS, (a) adhesive force (approach), (b) JKR Young's modulus and (c) residual work. Scan sizes are $1.0\ \mu\text{m}$.

理論の一つである Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 理論¹¹⁾に基づいて計算した弾性率像である。この図からも約 $20\ \text{nm}$ の繰り返し周期をもつ相分離構造は明確であり、St 相は弾性率が高く、EB 相は低い。しかし (a) よりコントラストが複雑で、たとえば Fig. 3 (b) 中、丸印で囲った領域は、その中でも St/EB の繰り返し構造がみえるが、全体的に周囲よりも弾性率が低くなっている。後にその理由を考察するが、まず画像全体としての解析を続ける。凝着力像において凝着力で閾値を定め、EB 相と St 相とに二分することにする。すると Fig. 4 に示した弾性率ヒストグラムを二つの成分からの寄与にわけることができる。ピークを含む低弾性率側は EB 相 (実線) に対応する。ピークの弾性率は約 $14\ \text{MPa}$ 、この相全体の平均弾性率は (裾野を引くため) 約 $40\ \text{MPa}$ であった。一方、St 相 (破線) は弾性率のムラが大きく、平均値は $130\ \text{MPa}$ であった。この値はポリスチレンのバルクの値である $2.5\ \text{GPa}$ と比較すると圧倒的に小さい。これにも複数の理由が考えられる。一つめは上述のような特異なモルフォロジーに起因するというもの。もう一つは St ブロックの分子量に関係しており、 T_g がバルクの値 (約 100°C) と比較して低いことから分子量も少ないと判断でき、そのために弾性率も低くなるのだと説明できる。詳細は本報告の目的と外れるので省略するが、高分子科学としては興味深い話題である。なお画像全体での平均弾性率は $78\ \text{MPa}$ であった。

Fig. 1 に示したずり弾性率 G' は AFM の測定条件である常温付近で約 $6\ \text{MPa}$ であった。 G' とヤング率の間にはおよそ 3 倍の違いがあるので、ピーク弾性率の $14\ \text{MPa}$ がほぼよい一致を示すといえる。すなわち、巨視的な材料としての (線形粘弾性の範囲の) 弾性率はおよそマジョリティー成分の弾性率で支配されているといえる。一方、引張り試験から得られるヤング率はこの試料の場合約 $40\ \text{MPa}$ であった。こちらはむしろ EB 相全体の弾性率に近い。引張り直後から St 相が単なる架橋点

Fig. 4. Histogram of JKR modulus obtained from Fig. 3 (b).

としての寄与以上の振る舞いを見せているのだといえる。この試料のようにナノスケールで構造に不均一性がある材料のナノとマクロを繋ぐ架け橋はそれほど単純ではない (St 量が少なくスフェア相を示す試料はもう少し単純である)。

Fig. 3 (c) は我々が残留仕事と呼んでいる量でマッピングした結果である¹²⁾。JKR 理論は弾性体理論であり、粘弾性体に対して適用した場合にはずれが生じる。残留仕事像はそのずれを画像化したものであるが、興味深いことにこれでも EB 相と St 相は分離できる。特に St 相では残留仕事がほぼゼロであり、弾性体としてみてよいことがわかる。一方 EB 相はある程度のずれがあるが、それは巨視的には損失弾性率が貯蔵弾性率と比較して無視できない量になっていることを示しており、それは Fig. 1 から明らかである。

以上 SEBS 試料を対象にタッピングモードと FV モードの画像をみながら、AFM ナノメカニクスの現状について述べてきた。続く章ではこの AFM 像の解析に威力を発揮する可能性のある数学的ツールについて紹介する。

6. ホモロジー解析ツール CHomP

Fig. 3 (b) でもみたように St 相が硬く, EB 相が軟かいという局所的な相関はそれぞれの成分の寄与としておおよそ議論が可能であるが, 数十から百ナノメートルオーダーで見いだされた不均一は何に起因するだろうか。それを調べるために, 走査範囲を 250 nm に減じて複数箇所を FV モードで調べた。Fig. 5 に示したのは 52 個の画像から得られた St 量と画像全体の平均弾性率の関係である。Fig. 3 と試料は同じであるが乾燥条件が異なるために, 全体として弾性率が高い側にシフトしている。この図からわかるのはまず St 量と平均弾性率が正の相関を示しているということで, これはわかりやすい。しかしよく見ると同じ St 量でも弾性率が大きく異なる場合があり, その違いの原因を探りたい。たとえば Fig. 5 中の二つの黒丸はどちらも St 量は 37% だが, それぞれの弾性率が 269 MPa と 216 MPa と互いに異なる。St 量だけでは情報が足りない。Fig. 6 に示したのはそれぞれのデータ点に対応する凝着力二値化画像である。EB 相を白, St 相を黒で表現している。また (a) が高弾性率側, (b) が低弾性率側の画像である。違いがわかるだろうか。一見してわかることは (a) では St 相が長く連結しており, 一方の (b) では細かく引きちぎられているということである。このような局所構造の違いが全体としての弾性率に影響を及ぼすのである。

目で見てわかるこの違いを数値化できないだろうか。そこで登場するのがホモロジー解析である。ホモロジーは長さや角度には関係なく繋り方だけで決まる空間の性質を研究するトポロジーと呼ばれる学問分野に登場する, 位相不変量の一つである¹³⁾。CHomP などのオープンソースのソフトウェアを利用することで, 図形のホモロジーを計算機を用いて高速計算できる¹⁴⁾。この解析が与えるのは白黒画像で与えられる図形のベッチ (Betti) 数である。二次元画像ならば 0 次ベッチ数 b_0 は連結成分 (ここでは白) の数, 1 次ベッチ数 b_1 は連結成分の中にある穴 (ここでは黒) の数を表す。たとえば Fig. 6 (b) では $b_0=1$, $b_1=18$ であった。 $b_0=1$ というのは白い EB 相がすべて, 画像の中のどこかで互いに連結しているということである。そしてその中に 18 個の St 相がある (実際にはもっと多い。画像の境界にかかっているものは今回の計算では数えていない)。一方, Fig. 6 (a) では $b_1=11$ と減っている。St 量が同じなのだから, クラスタサイズの大きな St 相が存在しているということになる。またこの図では $b_0=3$ である。St 相が連結することで, 逆に EB 相が分断されたとみることになる。そうすると b_1/b_0 という値が何かしらの“規則性”の指

Fig. 5. Relationship between St content and averaged modulus.

Fig. 6. Binarized images of adhesive force map (white : EB phase, black : St phase), (a) the parts of higher and (b) lower moduli, respectively. Scan sizes are 250 nm.

標となりえるのである¹⁵⁾。

Fig. 7 に示したのは b_1/b_0 と平均弾性率の関係である。完璧とはいえないが, 負の相関があるといえる。 b_1/b_0 が小さいとき, 相分離構造は規則的であり, その値が大きいき構造には不規則性が増す。そのとき弾性率は大きく減少するということがわかった。

ゴムや樹脂にフィラーを充填して補強性能を向上するコンポジットという考え方がある。タイヤの場合には主にカーボンブラックやシリカなどの球状のナノ粒子を添加するが, カーボンナノチューブ (CNT) を分散させてより高い補強効果を図ることができる¹⁶⁾。この補強効果

Fig. 7. Relationship between homology analysis and averaged modulus.

Fig. 8. FV-mode adhesive force image near CNT/SEBS interface. Scan size is 500 nm.

にはフィラーとゴムの間に弾性率の高い界面ができることが強く関与している。しかし、同様の補強効果を期待してBCP型TPEにCNTを配合しても、物性はあまり改善しない。この理由はここまで見てきたことで説明が可能である。Fig. 8に示したのはCNT/SEBSコンポジットの凝着力像（走査範囲500 nm）である。CNTの周囲でSEBSのミクロ相分離構造が強く乱されているのがわかる。 b_1 の値は同じ試料のCNTから十分離れた場所のそれと比較しておよそ2倍になる。結果として、その部分すなわち強固な界面を形成すべき場所の弾性率が落ちる。ゴムの場合とは事情が大きく異なる。これが補強効果が期待したほどには現れない理由である。したがって、CNTでTPEを補強する場合には、CNTがTPEのミクロ相分離構造を乱さない、何かしらのアイデアが必要である。

7. ま と め

以上、TPEを対象にAFMナノメカニクスの現状と展

望について述べた。タッピングモードをベースにした粘弾性計測においては温度時間換算則を強く意識する必要がある。フォースディスタンスカーブ解析に基づく弾性率計測においても、粘弾性を如何に評価するかが今後の鍵となる。ナノスケールの複雑な相構造の力学物性を理解するためには、構成成分の加算的な結合だけでは不十分で、CHomPによるホモロジー計算などの数学的手法との組み合わせが有効であろう。

謝 辞

すべての著者が過去に東北大学原子分子材料科学研究機構（WPI-AIMR）に席をおいていた。この研究はそこで培われた材料科学と数学の融合に関する経験に端を発する。また著者のひとり（K. M.）はWPI-I²CNERに所属しており、そのサポートを得て行った研究成果である。謝意を表したい。

文 献

- 1) 中嶋 健, 藤波 想, 伊藤万喜子, 王 東: 接着の技術 **32**, 41 (2012).
- 2) S. Santos, C.A. Amadei, A. Verdager and M. Chiesa : J. Phys. Chem. C **117**, 10615 (2013).
- 3) D. Wang, Y. Liu, T. Nishi and K. Nakajima : Appl. Phys. Lett. **100**, 251905 (2012).
- 4) D.G. Yablon, J. Grabowski and I. Chakraborty : Meas. Sci. Technol. **25**, 055402 (2014).
- 5) H.K. Nguyen, M. Ito, S. Fujinami and K. Nakajima : Macromolecules **47**, 7971 (2014).
- 6) R. Garcia and R. Proksch : Eur. Polym. J. **49**, 1897 (2013).
- 7) K. Nakajima, H. Liu, M. Ito and S. Fujinami : J. Vac. Soc. Jpn. **56**, 258 (2013).
- 8) See, for example, K. Nakajima, M. Ito, D. Wang, H. Liu, H.K. Nguyen, X. Liang, A. Kumagai and S. Fujinami : Microscopy **63**, 193 (2014).
- 9) D. Wang, K. Nakajima, S. Fujinami, Y. Shibasaki, J.-Q. Wang and T. Nishi : Polymer **53**, 1960 (2012).
- 10) T. Igarashi, S. Fujinami, T. Nishi, N. Asao and K. Nakajima : Macromolecules **46**, 1916 (2013).
- 11) K.L. Johnson, K. Kendall and A.D. Roberts : Proc. R. Soc. London **A324**, 301 (1971).
- 12) D. Wang, X. Liang, Y. Liu, S. Fujinami, T. Nishi and K. Nakajima : Macromolecules **44**, 8693 (2011).
- 13) A. Hirata, K. Matsue and M.W. Chen : "Structural Analysis of Metallic Glasses with Computational Homology" (Springer Japan, Japan, 2016).
- 14) <http://chomp.rutgers.edu> (最終アクセス 2017年9月9日)
- 15) 中根和昭, Marcio Gameiro, 鈴木 貴, 松浦成昭 : 日本応用数学会論文誌 **22**, 97 (2012).
- 16) D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, K. Niihara, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo and T. Nishi : Carbon **48**, 3708 (2010).