

AFM によるポリマー材料の 力学特性評価

AFM Characterization for Mechanical Properties of Polymeric Materials

中嶋 健, 藤波 想, 西 敏夫
Ken Nakajima, So Fujinami and Toshio Nishi

^a 東北大学原子分子材料科学高等研究機構

要旨 原子間力顕微鏡 (AFM) をナノ触診技術として昇華させ、ポリマー材料表面のアーティファクトのない正確な凹凸像と弾性率などの物性マッピングを可能にする手法を紹介する。現在適用可能ないくつかの解析モデルとポリマーへの適用限界についても言及する。最後に本手法を用いる利点が明らかとなる事例を紹介し、将来への展望で結ぶ。

キーワード：原子間力顕微鏡，ナノ触診技術，ポリマー材料，物性マッピング

1. 緒言

原子間力顕微鏡 (AFM)¹⁾ は、試料表面の凹凸を画像化する新しいタイプの顕微鏡として既にその地位を確立していると言っても過言ではないだろう。制御された環境で、清浄な表面を相手にする場合には透過型電子顕微鏡 (TEM) に匹敵する原子・分子分解能を発揮する威力ももち合わせている。計測標準の世界で利用可能な AFM も開発されており、半導体工業などさまざまな分野で今後の利用はますます拡大するものと思われる²⁾。一方、AFM は金属、半導体などの「硬い (ヤング率などの弾性率の大きい)」材料のみならず、高分子や生体関連物質など「軟らかい (弾性率の小さい)」試料にも応用可能ということで歴史的にも古くから精力的に用いられてきた。この場合、TEM に代表される電子顕微鏡が不可能な、環境を選ばないという性質がその大きな利点と捉えられてきた。例えば、細胞などを生理水溶液中で生きたまま、しかも光学顕微鏡の分解能をはるかに凌駕する分解能で観察できることは研究者にとって大変魅力的であった。

しかしながら、AFM が、その開発コンセプトから「硬い」材料を見るものであることを看過してはならない。AFM はカンチレバーという片持ち梁の先端に取付けられた鋭い探針

を試料表面に押しつけ (この接触モード以外にも、間欠接触モードや非接触モードというモードもあるが試料との間に一定の力がかかることには変わらない)、その押しつける力を一定に保ちながら試料表面をなぞることで表面の凹凸を画像化する。この原理から直接的に導かれる帰結は、試料表面が十分に硬く、かつその硬さが均一であれば、なぞった軌跡は試料表面の凹凸に一致するということである。逆にいえばこの仮定が崩れる場合、すなわち試料がそれほど硬くなく、または硬さに不均一な構造があれば、AFM 探針が描いた軌跡と真の凹凸とは一致しないのである。細胞などの複雑な試料を考えるまでもなく、高分子などの工業材料を観察する際にもこのことは大変問題となる。高分子工業を支える三本柱は、プラスチック・繊維・ゴムであるが、まずこれらの弾性率は数 GPa から数百 kPa と非常に幅広い。またこれらの物質が単独で用いられることは稀で、複雑化する社会の要求に応えるべくこれらの材料は複合化され、あるいは有機・無機を問わず、さまざまな添加物が加えられる。近年のナノテクノロジーを云々するまでもなく、高分子には古くからナノスケールからマイクロメートルスケールのフィラーが補強やその他の目的のために加えられてきた³⁾。タイヤの補強材としてのカーボンブラックなどがその好例である。

結果として、実用材料としての高分子材料は試料の「硬さ」に数桁のオーダーでの分布が存在する。しかもその空間分布はナノメートルスケールになりうる。高性能な AFM で実現可能な力分解能は pN レベルあるいはそれ以下であるが、nN というのが一般的なレベルであろう。先端半径曲率が 10 nm 程度の探針で nN の力が試料に及ぼされるのである。単純な計算でこの力は 10 MPa 程度の弾性率をもつ高分子材料を 10 nm ほど変形させてしまう。力を弱くしても数百 kPa 程度の軟らかいゴムなら、あるいはより先端の鋭い探針ならば同様の変形量は容易に到達される。従って、プラスチック中にゴムが分散相として存在するような試料、あるいはゴム中に硬いフィラーが含まれているような試料などと具体的な事例を挙げるまでもなく、一般的に高分子材料は一定の力でなぞられると軟らかい部分ほど大きく変形してしまい、もともとの凹凸構造は再現できないことになる⁴⁾。

我々はこの顕微鏡としては一見不利なこの状況を利点に逆転する方法として「ナノ触診技術」を提案している。この手法によれば変形の効果を補正した真の試料凹凸像や試料の弾性率像などが取得可能となる。本稿の以下の部分ではこの手法の原理の簡単な紹介といくつかの事例紹介を行う。

2. ナノ触診技術とナノ力学物性マッピング

ナノ触診技術の本質は、AFM 探針が試料に触るというその点にある。触ってしまったとマイナスに考えるのではなく、触ることでしか分からないことを調べようというわけである。そして、なぞることを止め、あたかも指圧師が指で体のすみずみまで指圧していくのと同じように AFM 探針で試料を触診していく。ある部分は硬いだろうし、ある部分は軟ら

^a 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL: 022-217-5927; FAX: 022-217-5927
E-mail: knakaji@wpi-airm.tohoku.ac.jp
2009年3月17日受付

かい。時にはそこがねばねばしているか、つるつるしているかも分かるだろう。さらに述べれば、指圧師が「凝り」を探し当てるかのように、表面から少し内側に入った部分に何かがあることも分かる場合もある⁵⁾。

この方法は、従来フォースカーブ測定として知られている方法である。通常の場合、相対的に硬い試料表面に探針を押しつけ、カンチレバーが実際どの程度反れたかと、反りを検出し反り信号を出力する機器がどのような応答をしたのかの校正を行うために実験に先立って必ず行う動作であるが、これを具体的な試料の上で行うわけである。硬い表面ならば、押せば押すほどカンチレバー、すなわち自分の指が反れるだけであるが、軟らかい表面では押すたびに試料が押されて変形していくのが分かるだろう。この方法の本質的に重要な点は、一連の動作で、その押した点の試料変形の程度とその時にかかっている力の関係を得ることができるということである。一定の力でなぞっているだけでは、局所的な試料変形量を見積もることはできないのである。

上記のように試料を指圧することで、試料表面各点でどの程度試料変形があったか分かる。それをマッピングすれば試料変形量像が得られる。指圧の最大力をなぞる時の一定の力と同じにすれば、最大に押し込んだ位置をマッピングしたものはなぞった時のみかけの凹凸像と同じになる。これらの二つの画像があれば、試料が変形を受けていない、真の凹凸像も再構成できることになる⁶⁾。押し込んだ量がどの程度分からない通常の AFM 像観察では、この再構成は決して行えない。さらに試料各点での力—変形量曲線からは適当な力学モデルを仮定することで、さまざまな物理量を算出でき、それをマッピングすることができる。これがナノ力学物性マッピングと我々が呼んでいるものである。

現在標準的に利用可能な力学モデルはいくつかある^{7,8)}。それらをどのモデルを利用するのが適切であるかの指標で区分けした図 1 を凝着地図と呼んでいる⁹⁾。詳細は文献 9) に譲るが、弾性パラメータと凝着エネルギーの大小関係で用いるべきモデルが決まる。多くの場合、もっとも簡単なヘルツ接触を用いる。これは凝着力が無視できる状態で試料が弾性変形をする場合に適用できる。この場合、力と変形量の間に、

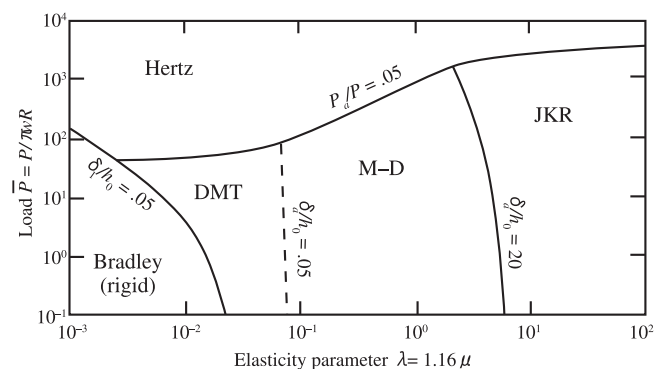


図 1 凝着地図

探針形状で指数が決まる単純なべき乗関数関係が成立するので、フィッティングによって係数を決定できる。係数にはヤング率が含まれており、この値を試料上のすべての点で求めてヤング率マッピングが実現する。

凝着が相対的に小さい領域では、一定の凝着力を考えるモデルである DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 極限式が利用できる¹⁰⁾。これはヘルツの式に定数として凝着力項を加えるものである。しかし正確には凝着力は接触面積の関数であるので、その効果を正しく取り入れた Johnson, Kendall, Roberts らの JKR 理論に基づく解析法がより望ましい^{11,12)}。JKR 解析では弾性率像に加え、凝着エネルギー像も得られる。図 2 (a) に、ある種のゴム材料の上で測定したフォースカーブを示す。点線が押し込み時、実線が引き離し時のカーブである。引き離し時には大きな凝着力が見られるが、押し込み時にもヘルツ解析では難しいほどの付着力が見られる。引き離し過程のフォースカーブを力—変形量曲線に変換したものを図 2 (b) に示す。図中の実線が JKR 解析の結果であるが、実験と理論にはある程度のずれが見受けられる。これは一部には探針形状をシンプルな幾何学形状と仮定した理論側に問題があるが、実は試料を完全な弾性体と見なせない、粘弾性的な性質をもつ高分子ではこのようなずれが見られることは少なくない。詳細は文献 13) で説明しているが、もし高分子の粘弾性情報を引き出したいのであればここに焦点を充てた研究を行うべきである。

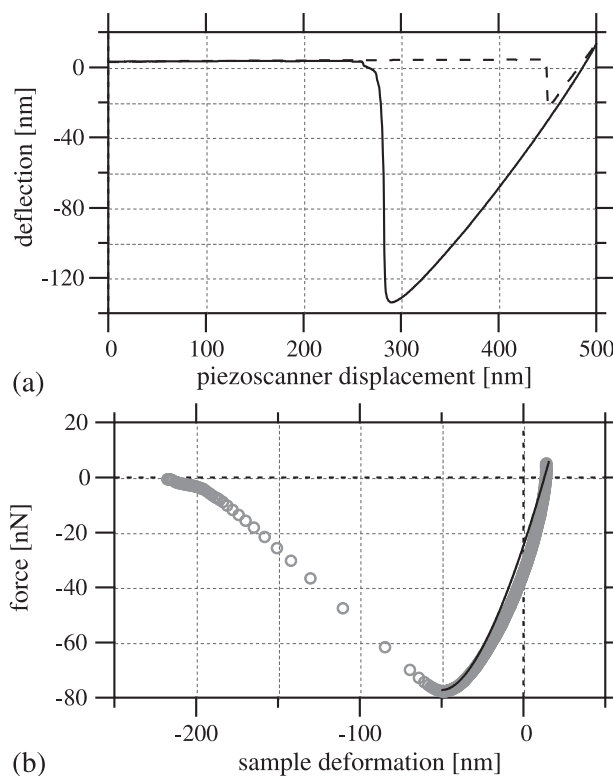


図 2 (a) フォースカーブと (b) 力—変形量曲線

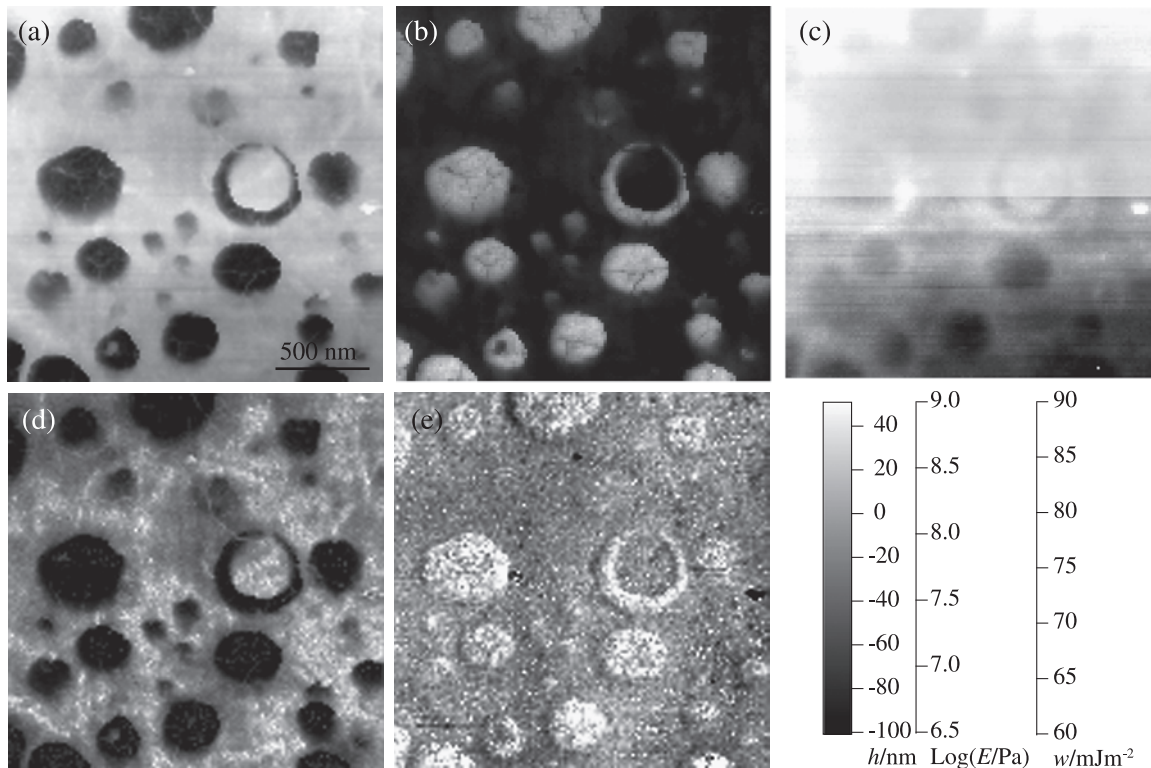


図3 非粘弾性ポリマーアロイのナノ力学物性マッピング
 (a) みかけの凹凸像, (b) 試料変形量像, (c) 真の凹凸像, (d) ヤング率像, (e) 凝着エネルギー像

3. 高分子ナノ材料への応用

ナノ触診技術, ナノ力学物性マッピングは従来の AFM の問題点を克服し, 真の凹凸像や弾性率像, 凝着エネルギー像などが得られる。ただし理論が完全弾性体を仮定しているために, 手法として完全に確立したものとは言えない。今後の課題である。しかしながら, この手法が適用可能な範囲で既にいくつもの興味深い結果を得ているのも事実である。ここではその事例としてリアクティブブレンド手法で最近開発された非粘弾性ポリマーアロイ (NOVA)¹⁴⁾ について調べた結果について紹介する¹⁵⁾。NOVA はナイロンをベースに, 反応性ポリオレフィンである EGMA を L/D = 100 の二軸押し出し機でリアクティブブレンドしてできたポリマーアロイであるが, 興味深いことにプラスチックでありながら高速で変形するほど柔らかくなるという性質をもつ。このような性質は従来の粘弾性理論では説明できないものであるため, 非粘弾性という言葉が冠されている。

図3に結果を示す。(a)がみかけの凹凸像, (b)が試料変形量像, (c)がそれらを加えた真の凹凸像である。スケールはまとめて示してあるが, (c)ではコントラストがほとんどなくなってしまったために下半分だけスケールを 1/3 に変更してコントラストを上げている。これらの図からも明らかにプラスチックであるナイロンリッチなマトリクスにはほとんど変形がないが, ゴムリッチ相では変形が大きく, それでみかけの凹凸像でゴムリッチ相が穴のように見えてい

る。(a)と(c)の違いは, 従来の AFM 観察では決して確認できないものである。さらに (d)が弾性率像, (e)が凝着エネルギー像である。後者にも微妙な違いが見えるが, 面白いことに弾性率像には凹凸像に現れなかった特徴が見られる。すなわち柔らかい(黒い)ゴムリッチ相の周囲に灰色のナイロン(白色)とは全く違う中間相が現れていることである。しかもこの相は各ゴムリッチ相をネットワーク上に繋いでいるようにも見える。

比較のためにエンジニアリングプラスチックである ABS 樹脂に対して行った実験結果を図4に示す。ベースとなる

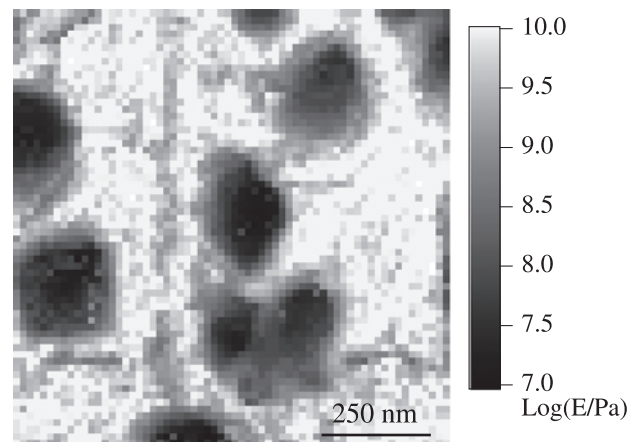


図4 ABS樹脂のヤング率像

AS 樹脂 (アクリロニトリルとスチレンのコポリマー) に AS グラフトブタジエンゴムをブレンドしてナノ分散化したものであるが、この場合は中間相の存在は認められない。

NOVA に見られた力学的界面の連結性はこのように他のナノ分散化アロイでは見られず、この系に特異的に発現するものであることが分かっている。この特異な連結構造が NOVA の非粘弾性に関連している可能性が高いと推測している。実際、伸長した試料に対して行った弾性率マッピングでは、伸長方向に引き延ばされたような相構造に加え、弾性率ヒストグラム的にみて、中間相の割合が減少し伸長に誘起された相分離が生じているような結果も得ている。その結果、はっきりゴム相と認知できる相の割合が増えており、これは高速伸長時に軟らかい応答をする非粘弾性に関連している可能性がある。完全なメカニズムの解明にはまだ時間がかかると思われるが、本手法の威力が発揮された最もよい事例のひとつであるといえる。

4. 結 言

以上、AFM を用いたナノ触診技術、それをマッピングに応用したナノ力学物性マッピング手法を紹介してきた。本手法は同一視野で構造と物性の評価が同時に行えるので従来の AFM や電子顕微鏡観察と比較して有利である。しかしながら、現状での完全弾性体を基礎におく力学モデルによるフィッティングには問題が残る。それを克服するための研究は現在進行形で続いており、近い将来紹介できることと思う。なお本研究は NEDO 委託事業として行われた「精密高分子技術プロジェクト」の研究の成果であることを明記します。

- 1) Binnig, G., Quate, C.F. and Gerber, Ch.: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- 2) Misumi, I., Gonda, S., Kurosawa, T. and Takamasu, K.: *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 463–471 (2003)
- 3) 西 敏夫, 中嶋 健: 高分子ナノ材料 (高分子学会編), 共立出版, 東京, 2005
- 4) 中嶋 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)
- 5) 額賀英幸, 藤波 想, 渡部浩行, 中嶋 健, 西 敏夫: 日本ゴム協会誌, **79(10)**, 505 (2006)
- 6) Nukaga, H., Fujinami, S., Watabe, H., Nakajima, K. and Nishi, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5425 (2005)
- 7) 中嶋 健, 藤波 想, 西 敏夫: 色材協会誌, **81(9)**, 354–360 (2008)
- 8) 重川秀実, 吉村雅満, 河津 璋 (編): 走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析のために必要なこと—, 共立出版, 東京, 2009, p. 303–309
- 9) Johnson, K.L. and Greenwood, J.A.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **192**, 326 (1997)
- 10) Derjaguin, B.V., Muller, V.M. and Toporov, Y.P.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **53**, 314 (1975)
- 11) Johnson, K.L., Kendall, K. and Roberts, A.D.: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A324**, 301 (1971)
- 12) Sun, Y., Akhremitchev, B. and Walker, G.C.: *Langmuir*, **20**, 5837 (2004)
- 13) 永井さえ, 藤波 想, 中嶋 健, 西 敏夫: 日本レオロジー学会誌, **36(2)**, 99 (2008)
- 14) 井上 隆: *Polyfile*, **2006(4)**, 28–30 (2006)
- 15) 中浜精一 (編): 精密高分子の基礎と実用化技術, シーエムシー出版, 東京, 2008, p. 168–179