

## 原子間力顕微鏡による高分子表面部の弾性率の評価

水谷勝己<sup>1</sup>、江頭 快<sup>1</sup>、鈴木昭弘<sup>2</sup>

### 1. 緒言

原子間力顕微鏡（以下 AFM と略す）は、カンチレバー先端にある鋭い探針と試料の間に働く相互作用力を検出し、その力が一定となるように両者の距離を制御して表面を走査し、三次元形状を得ている。さらに、探針を工具として表面を操作することにより加工や表面物性の評価を行うことも可能である。そのため、AFM は表面に関する強力な装置として利用が拡大している。その例として、高分子や生体細胞の表面形状と力学的特性の双方に関する測定がある。しかし、現状では力学的特性評価は定性的であり、その定量化は対象の機能発現を知る上での重要な課題となっている<sup>1), 2)</sup>。

本研究では高分子材料のラテックスゴムをとりあげ、この局所的な表面部の弾性率を、AFM 探針を試料へ押込む時のフォースカーブから推定する。しかし、このようにして求まる弾性率が正しいかどうかは不明である。そのため、ラテックスゴムの引張試験、マイクロ球をつけたカンチレバーによる押込試験を併せて行い、これらから求まる弾性率と比較することにより、歪や変形領域の大きさによる影響、表面と内部の差異、AFM 探針先端形状モデルなど定量的評価のための諸要因を検討するものである。

### 2. フォースカーブから弾性率の推定方法

AFM を用いて探針（圧子）による試料表面への押込を行う。その押込の主要部を模式的に示せば図 1 のごとくである。ピエゾスキャナー先端が試料の方向に変位  $\delta$  で移動するにつれ、圧子は試料に接触し、食い込むものとなる（接触時には  $\delta = \delta_0$ 、 $\delta > \delta_0$  で  $\omega_0$  の圧子侵入量）。その結果、試料からの反力  $P$  が圧子に作用し、カンチレバーはたわむ。AFM ではこのたわみ量は計測されており、たわみ量にカンチレバーのバネ定数  $K$  を乗ずれば、反力  $P$  が求められる。フォースカーブは押込過程における  $P$ （または  $P/K$ ）と  $\delta$  との関係を示したもので、図 2 のごとく表示される。

いま、試料をやわらかい弾性体、圧子を剛体とみなせば、カンチレバーの力とたわみの関係から、 $\delta > \delta_0$  のときには、

$$P = (\delta - \delta_0 - \omega_0)K \quad (1)$$

また、 $\omega_0$  と  $P$  の関係は、半無限体平面への圧子押込の弾性解から求めることができ、圧子形状が球、円錐、回転放物体のときそれぞれ以下のごとく示される<sup>3)</sup>。

球の場合（半径  $R$ ）：

$$\omega_0 = \left\{ \frac{9}{16} \frac{P^2}{R} \left( \frac{1-\nu^2}{E} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

円錐体の場合（開き角  $\alpha$ ）：

$$\omega_0 = \left\{ \frac{\pi P^2 (1-\nu^2)}{2 E \tan(\alpha/2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

回転放物体の場合（ $y = kx^2$ ）：

$$\omega_0 = \left\{ \frac{9kP^2}{8} \left( \frac{1-\nu^2}{E} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

ここで、 $E$  は試料の弾性率、 $\nu$  はポアソン比である。

これらの  $\omega_0$  を式 (1) に代入することにより  $P$ （または  $P/K$ ）と  $\delta$  の関係が求められるため、与えられた  $E$ 、 $\nu$  のもとでのフォースカーブを理論的に描くことができる。そして、実測のフォースカーブに適合する理論のものが得られれば、そのときの  $E$  として試料の弾性率が推定できる。

$\delta$  : スキャナー先端変位

$\omega_0$  : 圧子侵入量

$P$  : 反力

$K$  : カンチレバーのバネ定数

$E, \nu$  : 試料の弾性率とポアソン比

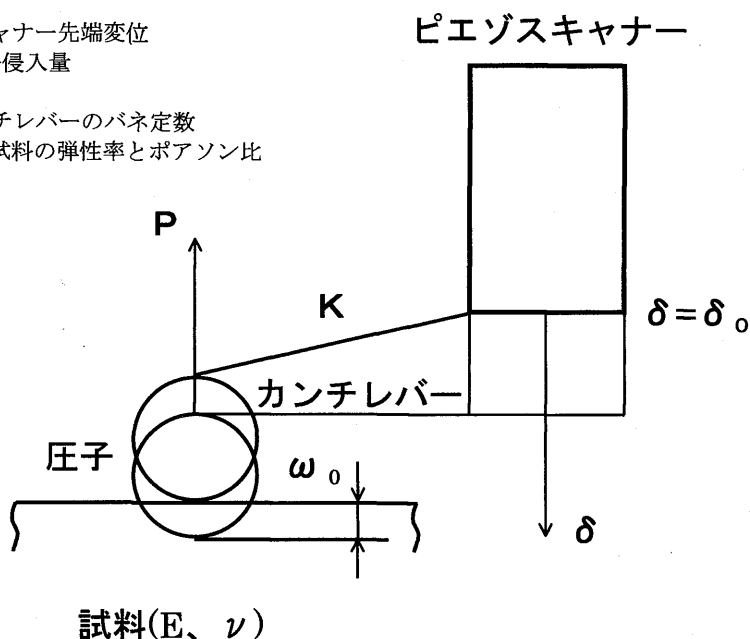


図1 AFM を用いた圧子押込の模式図

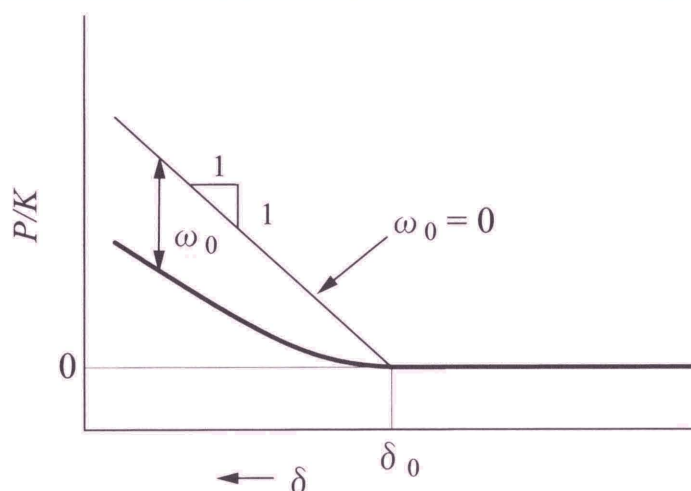


図2 フォースカーブ

### 3. 試料

実測と理論のフォースカーブの適合から  $E$  を推定するとき、前述の理論が実際の探針や試料を模擬していることの保証はない。そのために、 $E$  が既知の試料を用いて較正を行う必要がある。較正用試料としては、目的とする試料と  $E$  が同程度であること、引張試験など明確に定義された方法で弾性率が測定できること、表面は平坦で均一なことなどが要求される。これに比較的近いものとしてラテックスゴム手袋（岩城硝子製 LA-GL）を選択し、その手のひら部を切り出して引張試験、押込試験の試料とした。測定面である手袋内側表面を図3に示す。

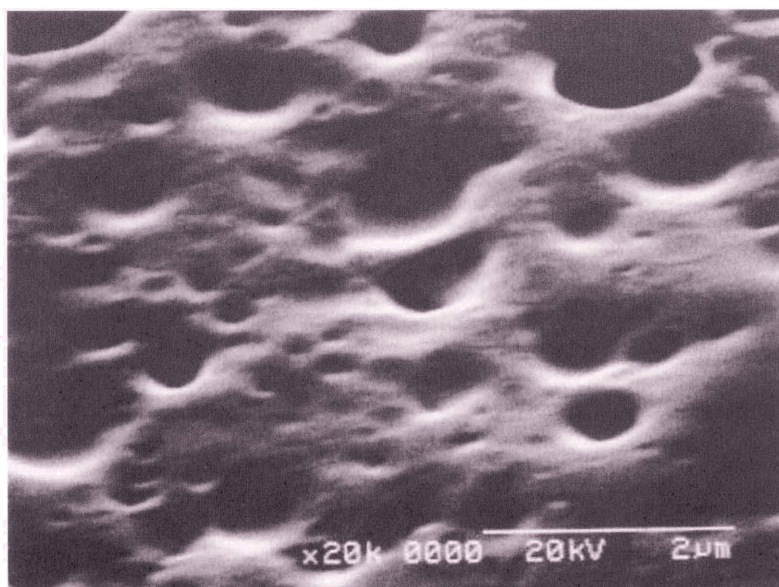


図3 ラテックスゴム手袋内側表面 SEM 写真

## 4. 試験結果と考察

### 4.1 引張試験から求めた弾性率

試料の平均的な弾性率を求めるためのラテックスゴムの引張試験はオートグラフ（島津製作所製 AGS-H）を用いて行った。試験片の負荷中の状態および無負荷時の寸法を図4に示す。やわらかい試料のため、試験片両端部をテープで接着し、そのテープをチャックで把持するようにしている。また、ひずみ速度を押込試験のものに近づけることを考慮して、試料を短くした（標点距離×幅 10mm×22mm）。試料厚みは 0.125mm、引張速度は 500mm/min である。

この試験により、負荷過程における荷重と伸びについての一連のデータが得られる。それをもとに変形の各段階を基準とした真応力と真ひずみを求めた。各段階の試験片断面積は変形中の体積は一定（ポアソン比は 0.5）として計算している。求められたラテックスゴム試料の真応力（ $\sigma$ ）—真ひずみ（ $\varepsilon$ ）曲線を図5に示す。この曲線の傾きから求められる弾性率  $E$  はひずみの増加と共に大きくなっている。しかし、 $\varepsilon$  が 1 より小さい範囲では大差はなく、 $E=2\text{MPa} \sim 4\text{MPa}$  が得られた。 $\varepsilon = 1$  は通常の工業材料では大変形状態であり、通常は小さいひずみ状態での試験が行われる。従って、ラテックスゴムに対して通常の試験条件を選択しておけば  $E$  のひずみ依存性は考慮しなくて良いものと考えられる。ひずみ速度に関係するものとしては、試験片長さを 4 倍にしたもの、引張速度を 1/5 にしたものにおいても、 $E$  は図5のものとほぼ同じであった。

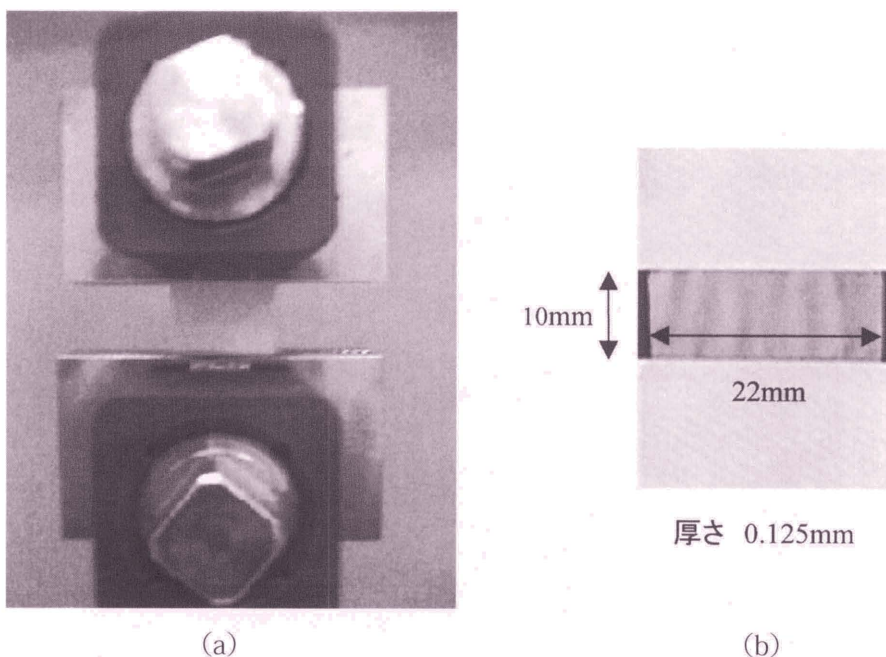


図4 ラテックスゴムの引張試験  
(a) 負荷時の試験片、(b) 無負荷時の試験片寸法

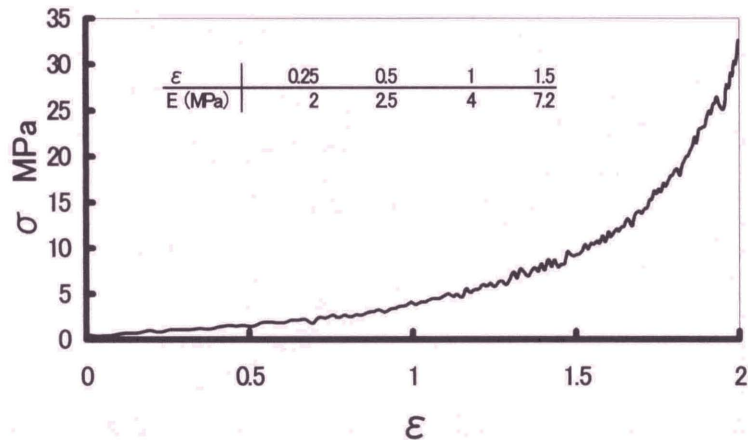


図5 ラテックスゴムの真応力 $\sigma$ －真ひずみ $\varepsilon$ 曲線

#### 4.2 原子間力顕微鏡を用いた押込試験から求めた弾性率

弾性率推定のもとになるフォースカーブをDI社製原子間力顕微鏡（Dimension 3100）上で求めた。その際、以下に示す2種類の方法を用いた。

##### 4.2.1 先端にマイクロ球を付けたカンチレバーによる押込

圧子の形状寸法を明確なものにするため、AFMカンチレバー（オリンパス製 OMCL-AC160, バネ定数  $K=42\text{N/m}$ ）先端の探針近傍に半径  $R=5\mu\text{m}$  のガラス球を接着し、それによる押込試験を行った。図6にマイクロ球のついたカンチレバー先端部を示す。また、図7に得られたフォースカーブを示す。図7では実測のものに、球圧子の理論フォースカーブも合わせて示している。ここでポアソン比  $\nu$  は0.5とした（以下同じ）。図7から、実測と理論のカーブの形は同様であり、 $E=2\text{MPa}$ と推定される。また、推定の誤差は $\pm 0.2\text{MPa}$ 程度と見られる。この推定された $E$ は引張り試験からのものとほぼ一致している。

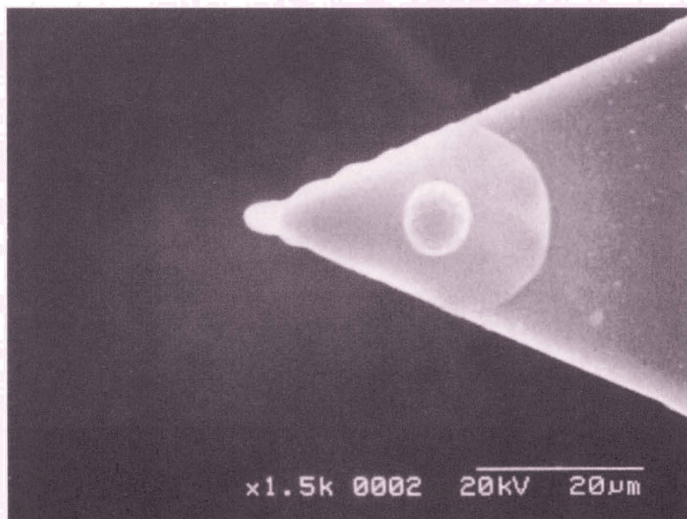


図6 マイクロ球付きカンチレバーの先端部 SEM 写真



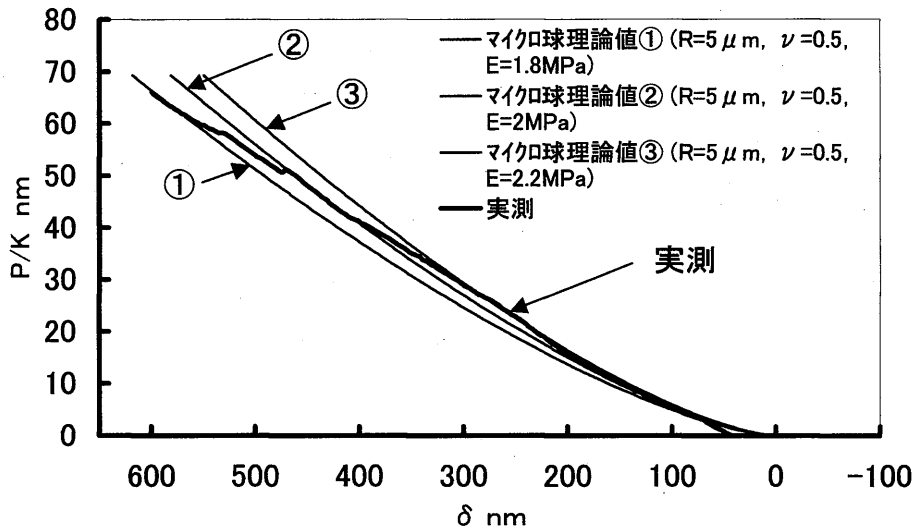


図7 マイクロ球押込時のフォースカーブ  
(実測と理論値との比較)

#### 4.2.2 通常のAFMカンチレバーによる押込

鮮明な画像を得るためには鋭い探針を持つ通常のAFM用カンチレバーを用いる必要がある。その様なカンチレバーのうち、軟らかいラテックスゴムに適したものととして、 $K=2\text{N/m}$ のもの（オリンパス製 OMCL-AC240）を用いた。この探針部は四面体形状で、先端の開き角が  $35^\circ$ 、先端丸み半径  $R$  が  $10\text{nm}$  以下と称されている。図8に筆者らが観測した探針の先端形状の一例を示すが、先端は丸みを帯びているのが認められたものの、その  $R$  は  $10\text{nm}$  よりも大きいものであった。従って、まずは、圧子形状を球とモデル化するのが妥当である。しかし、球モデルが有効であるのは圧子侵入量が  $\omega_0 < R$  の小さな押込に限定される。より大きな  $\omega_0$  まで取り扱える探針形状モデルとして、回転放物体、さらには、円錐体と考えられる。ここでは、図9に示すように、球モデルを基準にして、球とは先端で一致し式(2)と式(4)の  $\omega_0$  と  $P$  の関係が等くなる回転放物体 ( $k = 1/2R$ ) および球とは先端で一致し開き角  $\alpha = 35^\circ$  の円錐体としてモデル化し、それらの有効性について調べた。

通常のAFM探針押込時の実測フォースカーブをピエゾスキャナー先端変位  $\delta$  の小さい範囲に対して図10に示す。また、図10には、実測のものに出来るだけ適合するように  $E$  を選んだときの球モデル、回転放物体モデル、円錐モデルの理論フォースカーブを併せて示す。これらによると、球や回転放物体モデルのフォースカーブは実測のカーブによく適合し、円錐モデルの場合実測値との適合は良くないことがわかる。一方、 $\delta$  の大きい範囲でのフォースカーブを図11に示す。図11によれば、回転放物体モデルと実測カーブとの適合は  $300\text{nm}$  の  $\delta$  まで可能であるとみられる。また、円錐モデルは、 $\delta$  の小さなところでの不一致が認められるものの、傾きに注目すれば  $200\text{nm}$  より大きな  $\delta$  で実測との良い一致が見られている。



図8 AFM 探針先端部 SEM 写真

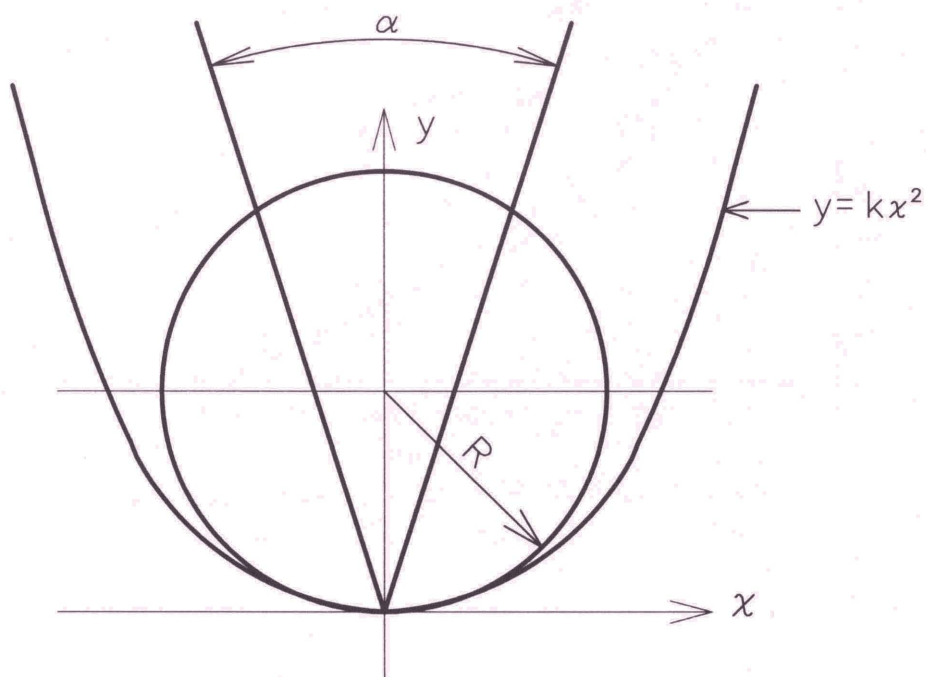


図9 AFM 探針形状のモデル化

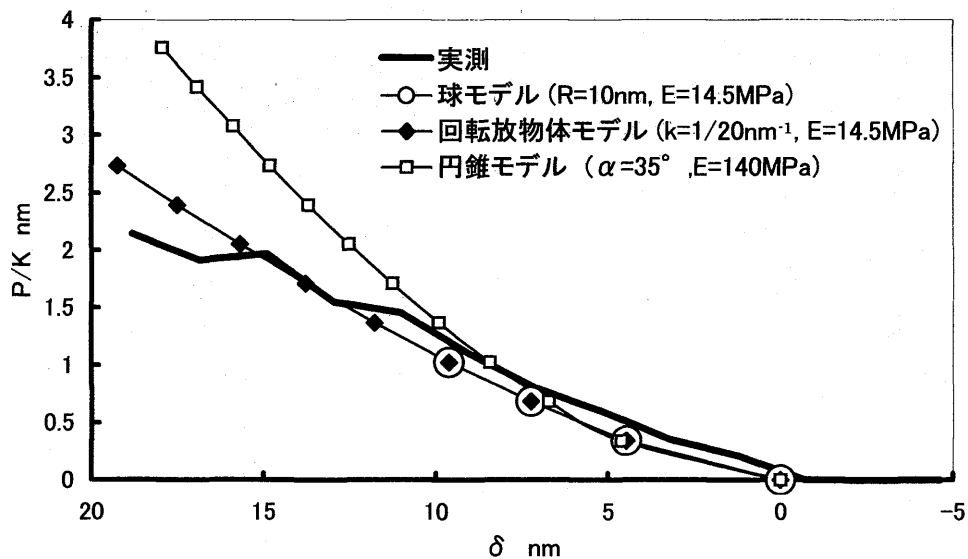


図10 AFM 探針押込時のフォースカーブ（浅い圧子侵入のとき）  
（実測と探針先端形状モデルの理論値との比較）

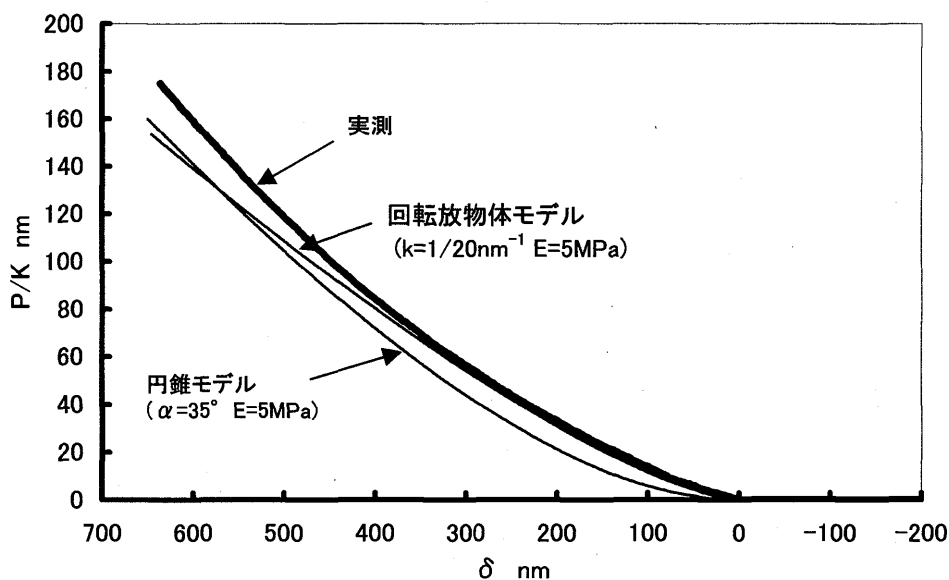


図11 AFM 探針押込時のフォースカーブ（深い圧子侵入のとき）  
（実測と探針先端形状モデルの理論値との比較）

#### 4.3 考察

ラテックスゴムを試料としてその弾性率  $E$  を様々な方法で評価した。そこでは、試験方法が異なるとともに変形を受ける表面からの位置や領域の大きさも異なっている。変形の位置と大きさに関係する一つの代表量として圧子侵入量  $\omega_0$  をとり、 $E$  を  $\omega_0$  で整理した。その結果を図 12 に示す。ここで、 $R=10\text{ nm}$ 、 $k=1/20\text{ nm}^{-1}$  は公称値を、 $R=25\text{ nm}$ 、 $k=1/50\text{ nm}^{-1}$



は観測値をもとにしている。図 12 から以下の三つのことが特徴的である。一つは、引張試験とマイクロ球押込の  $E$  がほぼ等しいことである。この押込では圧子の形状・寸法が明確であり、圧子侵入量は圧子半径の  $1/10$  以下であることから、2 章で述べた弾性解の状況が比較的よく実現されているものと考えられる。また他の一つは、 $\omega_0$  の小さなごく表面近くで  $E$  が高くなることである。表面粗さのような凹凸は  $E$  を下げることになるので、その様な幾何学的影響によるものではなく、物性的なものが関与していると見られる。表面は内部に比べて高いエネルギー状態にあるために凝集力が働いていること、ゴムの高分子鎖の架橋が空気等にさらされている表面でより多く生じていることが  $E$  を高くする主な原因であると見られる。残りの一つは、通常の AFM 探針押込からの  $E$  が引張やマイクロ球押込のものに比べて少し大きいことである。この原因について、探針の先端形状・寸法が正確でないこと、圧子侵入量が大きく先の弾性解の状況にないことなどに起因する誤差かもしれないし、または、 $E$  の高い表面を含むことによる当然の結果かもしれない。しかし、この究明については今後の課題としたい。

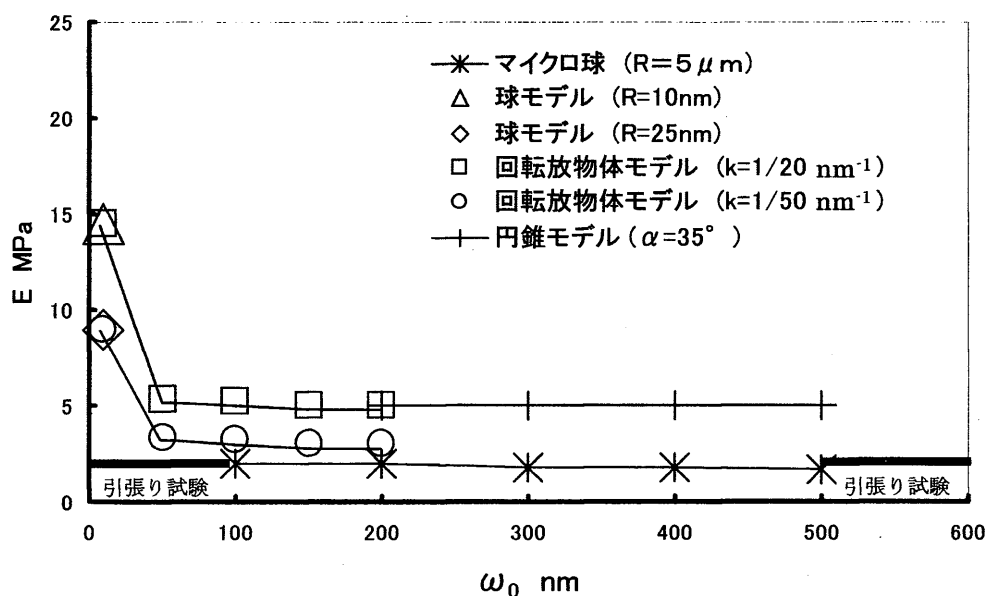


図12 ラテックスゴムの種々の圧子侵入深さ  $\omega_0$  における弾性率  $E$

## 5. 結言

AFM を用いた材料表面の微小領域での弾性率の定量的評価を目的として、ラテックスゴムを試料として、引張試験、マイクロ球をつけたカンチレバーによる押込試験、通常の AFM カンチレバーによる押込試験を行い、フォースカーブから弾性率を推定するとともに定量的評価のための諸因子を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 引張試験とマイクロ球の押込試験から求められた弾性率は双方とも 2MPa とほぼ等し

く、明確に設定された条件のもとで求められるフォースカーブからの推定はかなりの精度で有効であった。

- (2) 通常の AFM 探針押込のフォースカーブから求められた弾性率はごく表面 (10nm 程度の圧子侵入深さ) では 15MPa と高く、内部 (200nm 程度の深さ) では 5MPa と下がった。また、この内部の値は引張試験等のものに比べると少し大きい。
- (3) 今回用いた AFM 探針の形状モデルとして、回転放物体が 300nm の圧子侵入量までの広い押込範囲で適応可能である。これに対して円錐モデルは圧子侵入の小さいときには不適合で、適合は 200nm 以上の圧子侵入量のときに限られる。

### 参考文献

- 1) M. Motomatsu, H. Nie, W. Mizutani, H. Tokumoto. (1996) Scanning force microscopy application to polymer surfaces for novel nanoscale surface characterization, Thin Solid Films, 273, 304-307.
- 2) 川端和重、芳賀 永、三木本 孝 (1999) 原子間力顕微鏡による生きた細胞の粘弾性マッピング、日本バイオレオロジー学会誌、13、3、126-134.
- 3) 中原一郎、渋谷寿一、土田栄一郎、笠野英秋、辻 知章、井上裕嗣 (2001) 弾性学ハンドブック、朝倉書店、364-369.

---

## Evaluation of Local Elastic Module of Polymer by Atomic Force Microscope

Katsumi Mizutani, Kai Egashira and Akihiro Suzuki

This paper describes quantitative estimation of the elastic modulus of latex rubber from AFM force curves. To obtain the force curves, a nano-indentation test using a cantilever with a sharp AFM probe and a micro-indentation test using a cantilever with a glass ball of  $10\ \mu\text{m}$  diameter on its tip were performed on the rubber surface. A tensile test was also carried out to obtain a true stress-strain curve of the rubber, which gave a strain-dependent elastic modulus.

The results obtained are as follows:

- (1) Both the elastic module obtained from the tensile test and that obtained from the micro-indentation are almost 2 MPa, showing that the estimation from force curves under certain clear condition is quantitatively effective.
- (2) The elastic modulus from the force curve of the nano-indentation test with a sharp probe shows a surface effect of the rubber: its high value of 15 MPa in a shallow indentation depth (10 nm) and low value of 5 MPa in a deep indentation depth (200 nm).
- (3) As a geometric model of the AFM probe tip, a paraboloid of revolution is appropriate in an indentation range less than 300 nm.