

軟質材料の AFM 機械特性測定における定量性と観測プロセスの影響

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 松山 隼人

1 研究背景

タイヤやホースなどに広く用いられる合成ゴムは、熱や紫外線などの外的刺激により物性が変化し、劣化に至ることが知られている。高耐久なゴム材料の設計には、この劣化過程における物性変化の起源や進行メカニズムを理解することが重要である。特に、複数の高分子成分や添加剤から構成される合成ゴムでは、劣化が局所的かつ不均一に進行するため、劣化に伴う化学組成や機械特性を微視的スケールで精密に解析・定量することが求められる。微視的な機械特性を定量評価する有効な手法としては原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) が挙げられる。先行研究⁽¹⁾では、AFM を用いて代表的な合成ゴムであるエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) およびスチレンブタジエンゴム (SBR) の熱劣化プロセスが解析されており、熱環境下において EPDM は軟化し、一方で、SBR は硬化することが明らかにされている。

一方、AFM による機械特性評価では、その定量性が課題となることが多い。先行研究では、定量性を確保するために Thermal Tune 法⁽²⁾に基づく Sader 法⁽³⁾を利用したカンチレバーの較正が行われているが、これらの手法で得られる較正值は、空気中におけるカンチレバーの振動特性および幾何学形状に基づく計算値であり、探針-試料間の接触状態の影響は考慮されていない。特に、ゴムのような軟質で粘弾性の高い材料では、測定中に探針先端の状態変化が感度 (InvOLS : Inverse Optical Lever Sensitivity) に影響を及ぼす可能性がある。したがって、AFM によるゴム材料の機械特性を精密に評価するためには、Thermal Tune / Sader 法による較正に加えて、測定に伴う探針-試料間接触状態の変化が InvOLS に与える影響を検証する必要がある。

そこで本研究では、軟質材料に対する AFM 機械特性測定の信頼性を向上させるため、評価手法の確立を目的とする。具体的には、EPDM ゴムを対象とし、表面観察に伴う探針-試料間接触状態の変化が、機械特性の定量性に与える影響について検証した。

2 実験方法

評価試料には EPDM を使用した。試料は、超音波カッターにより 5 mm × 5 mm、厚さ 0.5 mm に成形した後、蒸留水およびエタノールを用いて、それぞれ 5 分間の超音波洗浄を行った。

AFM 測定には、Oxford Instrument 社製の Cypher VRS を使用した。カンチレバーには、シリコン製のカンチレバー (AC240TSA-R3, Oxford Instrument 社製) を採用した。カンチレバーのばね定数、Q 値および InvOLS は、装置に付属する GetReal 機能を用い、Thermal Tune / Sader 法により較正した。さらに剛性の高い Si 試料によるフォースカーブ測定により、カンチレバーの較正を実施した。これらの 2 種類の較正手法の後に、EPDM を対象としたフォースマッピング測定を行い、力学特性の評価を実施した。力学特性の解析には、軟質材料に広く適用される JKR モデルを用いた。フォースマッピ

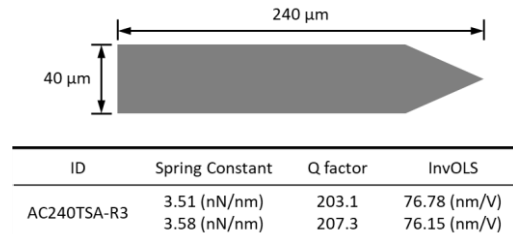


Fig.1 Schematic view of the AFM cantilever (AC240TSA-R3) and the calibration results obtained using the GetReal (Thermal Tune/Sader) method.

グ測定後は、同様の 2 手法でカンチレバーを較正し、探針状態の変化が測定結果に与える影響を検証した。

3 実験結果

3.1 GetReal の測定結果

図 1 に、本研究で用いたカンチレバーの形状および寸法を示す。これらの幾何学情報は、Sader 法に基づく較正に必要である。また、Cypher VRS の GetReal 機能 (Thermal Tune/Sader 法) により得られたカンチレバーの較正結果を図 1 下部にまとめる。ここに示した値は、フォースマッピング測定で取得した信号を力・変位に換算し、JKR モデルによる力学特性評価を行う基礎パラメータとして用いた。

3.2 EPDM の AFM 像と力学特性

図 2(a)に、較正済のカンチレバーを用いて EPDM 上で取得した AFM 形状像を示す。形状像では、基準面からの試料表面の高低差を明暗で表しており、明るい領域ほど高く、暗い領域ほど低いことを示している。

また、図 2[(b)1 回目、(c)2 回目]は、図 2(a)と同一領域で取得したフォースマッピング測定に基づいて得られたヤング率像を示す。ヤング率は、GetReal による較正結果を用い、JKR モデルに基づく解析により導出した。図から、EPDM 表面におけるヤング率は、1 回目の較正結果を用いた解析では 129 ± 19.0 MPa、2 回目では 126 ± 18.5 MPa と評価された。1 回目と 2 回目のヤング率の平均値を比較すると、その差は 3 MPa であり、両者の相対差は約 2.3 %にとどまった。また、

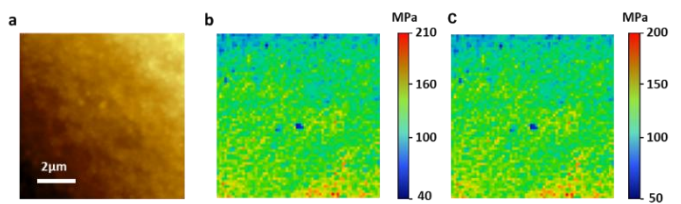


Fig. 2. AFM images of EPDM: (a) topography and Young's modulus map obtained by force mapping using the GetReal calibration: (b) First (c) Second.

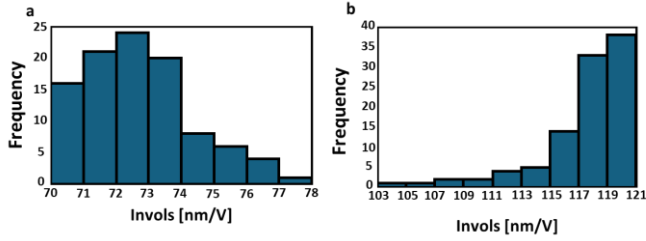


Fig. 3. Histograms of InvOLS based on Si calibration: (a) First calibration, (b) Second calibration.

いずれの測定においてもばらつきは同程度であり、誤差範囲内で一致していることが確認された。

3.3 Si による較正

Si による InvOLS の較正結果を図 3[(a) 1 回目, (b) 2 回目]に示す。図のヒストグラムは、シリコン表面上の同一位置においてフォースカーブ測定を 100 回実施し、InvOLS のばらつきを示している。測定に伴う InvOLS の評価値は、1 回目では 72.5 ± 1.68 nm/V、2 回目では 118 ± 3.20 nm/V と評価された。いずれの測定においてもばらつきは小さく、各測定内では高い再現性が得られていることが確認された。

一方で、1 回目と 2 回目の InvOLS の平均値を比較すると、その差は 45.5 nm/V であり、1 回目を基準とした相対差は約 63% と大きい。これは、測定前後でのカンチレバーの状態変化が影響している可能性を示唆している。すなわち、InvOLS の評価値は、較正手法や、試料条件に依存して変化し得ることを示している。

3.4 InvOLS 較正手法の違いがヤング率評価に与える影響

GetReal 較正(1 回目, 2 回目)に基づいて算出されたヤング率と、Si 較正 (1 回目) に基づいて算出されたヤング率を比較したヒストグラムを図 4 に示す。GetReal 較正の 1 回目と 2 回目を比較すると、対応する InvOLS の評価値と同様に、ほとんど変化していないことが確認できる。しかし、Si 較正に基づくヤング率は、GetReal 較正(1 回目, 2 回目)に基づく値と比較して小さくなる傾向を示し、平均値で約 14% の減少が評価された。

4 InvOLS 較正值の差に関する考察 (界面状態の影響)

本研究では、InvOLS に関して、GetReal 機能に基づく較正值(1 回目は 76.78 nm/V、2 回目は 76.15 nm/V)と Si 基板を用いた較正值(1 回目は 72.5 nm/V、2 回目は 118 nm/V)に差が

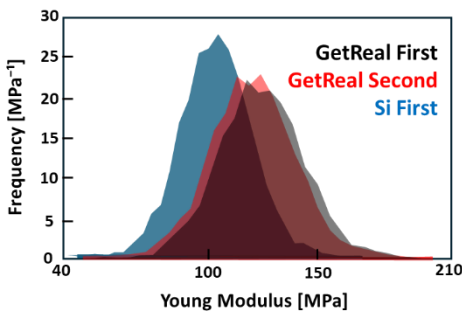


Fig. 4. Comparison of Young's modulus distributions obtained using Si-substrate calibration and GetReal.

認められた。このような InvOLS の差は、図 4 に示すように、力-変位変換を通じて算出される力学特性評価に直接影響を及ぼす。本節では、この差の要因として、探針先端と試料界

面の状態に着目して考察を行う。

本実験では、Si 基板を用いた InvOLS の較正を、EPDM 上でのフォースマッピング測定後に実施した。フォースマッピング測定では、測定領域を 64×64 に分割し、各測定点において探針の試料への押し込みおよび引き抜きを繰り返し行っている。EPDM は軟質で粘弾性の大きいゴム材料であるため、このような繰り返しのインデンテーション測定により、探針先端には高分子(ポリマー)が付着する可能性が高い。このような状態の探針を用いて Si 基板上で InvOLS の較正を行った場合、基板自体が理想的な剛体とみなせるとしても、探針先端と Si 基板の界面には付着したポリマー層が介在することになる。その結果、接触時の変位の一部が界面の圧縮や粘弾性変形に吸収され、カンチレバーの実効的な接触合成が低下する可能性がある。InvOLS は、次式により、カンチレバーの変位量と検出電圧信号を結びつける係数として定義される。

$$\text{InvOLS} = \frac{\Delta Z}{\Delta V} \text{ (nm/V)} \quad (1)$$

ここで ΔZ はカンチレバーの変位量、 ΔV はフォトダイオードで検出される電圧信号である。界面が完全な剛体接触から外れ、接触スロープが緩やかになると、同一電圧信号に対し評価される変位量は大きくなり、その結果として InvOLS は増加する。以上のことから、EPDM 上でのフォースマッピング測定後に Si 基板を用いて較正を行った際に得られた InvOLS が、GetReal による較正值よりも大きく評価されたことは、探針先端へのポリマー付着に起因する界面状態の変化によるものと結論付けられる。

5 まとめ

本研究では、EPDM を対象として AFM による力学特性評価を行い、カンチレバー較正手法の違いがヤング率の算出に及ぼす影響を検討した。その結果、GetReal 較正と Si 基板を用いた較正との間で、InvOLS およびそれに基づいて算出されるヤング率に明確な差が認められ、その要因が探針と Si 基板の界面に介在するポリマー層に起因する可能性が高いと結論した。本研究の結果は、軟質材料を対象とした AFM 力学特性評価において、剛体基板上で行う接触較正が測定履歴や探針-試料界面の状態に影響を受けることを示している。したがって、軟質材料測定後に剛体基板を用いて較正を行う場合は、その適用に十分な注意が必要である。

文献

- (1) 横内若菜, 微視的構造と化学組成に基づく合成ゴムの熱劣化メカニズムの解明, 修士論文, 高知工科大学, 2024.
- (2) J. L. Hutter and J. Bechhoefer, Calibration of atomic - force microscope tips, Rev. Sci. Instrum. 64, 1868 (1993).
- (3) J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, Rev. Sci. Instrum. 70, 3967 (1999).