

● AFM-IR を用いた高分子材料のナノ構造解析

東ソー分析センター 四日市事業部 解析グループ 佐野 彩菜
神野 沢弥
松本 良憲

1. はじめに

高分子材料は、強度や耐熱性、耐薬品性やガスバリア性など、様々な物性を制御したり、機能を付与する為に、しばしば、ポリマーブレンドやポリマーアロイとして設計される。ポリマーの多くは互いに非相溶である。その為、サブミクロン～ナノメートルオーダーのマイクロ相分離構造を形成することもある。相分離構造はポリマーの物性と、密接に関係することから、目的の物性に応じた制御が重要であり、構造解析技術に求められる役割は大きい。

近年、高分子材料の高性能化の為に、ナノオーダーでモルフォロジーを制御する研究が行われ、分析に対するニーズはますます高まっている。その中でも、ナノオーダーのケミカルマッピングは、近年特に注目されている。

例えば、ブロック共重合体のモルフォロジー観察には、原子間力顕微鏡 (AFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) が広く使用されている。これらはそれぞれ、弾性率差や染色度合いの差を検知する方法であるが、構造情報がなければ、測定条件の設定が困難であり、また得られた画像の解釈も難しい。これに対し、AFM-IR は、ケミカルマッピングとして、直接的に官能基情報が得られる為、染色等の前処理を必要とせず、測定条件設定が容易である。

本稿では、AFM-IR を用いた、ブロック共重合体のモルフォロジー観察や、AFM や TEM で観察困難な相分離構造解析を行った事例について紹介する。

なお、本技術は、「産業と技術革新の基盤を作ろう」という SDGs の目標に対し、分析技術の進展という形で社会貢献することを目指している。

2. AFM-IR とは

AFM-IR は IR レーザーを照射しながら AFM 探針 (カンチレバー) を走査することで、試料の応答を検出しイメージングする装置である。試料の応答を AFM 探針で検出することで、空間分解能約 10nm を実現して

いる。

AFM-IR の中でも、赤外照射に伴って誘起する双極子を検出する測定方式は、光誘起力顕微鏡 (PiFM) と言われる。PiFM は、10nm 以下の試料最表面の情報が得られるという特徴がある。

次に、PiFM 方式による AFM-IR の測定原理について記す。

試料に波長可変の赤外レーザーを照射した時、特定の波長により、試料の分子に双極子が誘起される。AFM 探針と試料の近接部分に、赤外レーザーを照射しながら走査することで (図 1)、試料、および AFM 探針先端に双極子が誘起される。これらの双極子間の相互作用により発生する分子間力の勾配力を、AFM 探針で検出することで、組成をイメージングする。

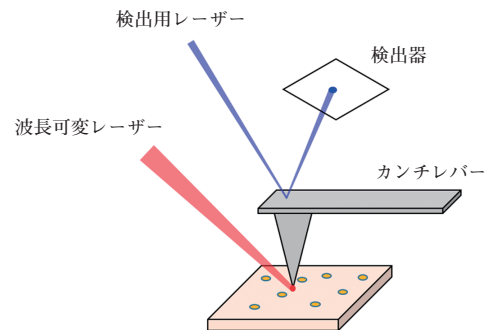


図 1 AFM-IR 装置概略図

AFM-IR は、特定の波数によるイメージングの他、指定箇所での赤外スペクトルが取得可能である。また、探針直下に存在する分子との相互作用を検出する為に、試料最表面の情報が得られるという特徴がある。

3. 構造解析事例の紹介

[1] P(St-b-MMA) 共重合体のナノ構造解析

AFM-IR を用いて、ポリスチレン (St)-ポリメタクリル酸メチル (MMA) ブロック共重合体 (図 2) のマイクロ相分離構造を、ナノオーダーでケミカルマッピングした事例を紹介する。直接的に官能基情報が得ら

れる為、染色等の前処理を行うことなく、測定を実施した。

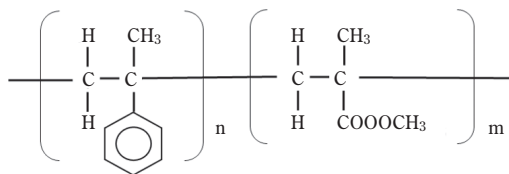


図2 P(St-b-MMA)共重合体の構造式

(1) 試料

株式会社日本レーザーより提供された、P(St-b-MMA)共重合体成膜基板を測定に使用した。

(2) 測定条件

AFM-IR (Molecular Vista 社製 Vista One) を用いて測定した。走査モードはPiFM Sidebandを使用した。

700 cm^{-1} (ベンゼン環)、および 1730 cm^{-1} (C=O) を測定波数に用いた。

(3) 解析結果

AFM-IRの測定結果を図3に示す。形状像では明るい部分ほど高度が大きい領域を、波数イメージングであるPiFM像では、明るい部分ほど光誘起力 (IR光に対する応答) が強い領域を表す。Stに特徴的な官能基である、700 cm^{-1} (ベンゼン環) でPiFM像を取得したところ、Stユニットがイメージングされた (図3

(b))。また、MMAに特徴的な官能基である 1730 cm^{-1} (C=O) でPiFM像を取得したところ、MMAユニットがイメージングされた (図3(c))。これらのPiFM像を重ね合わせると、ラメラ状のマイクロ相分離構造が明瞭にイメージングされている様子が確認される (図3(d))。MMAユニットの幅は20nmを下回り、ナノメートルオーダーでのケミカルマッピングが可能であった。

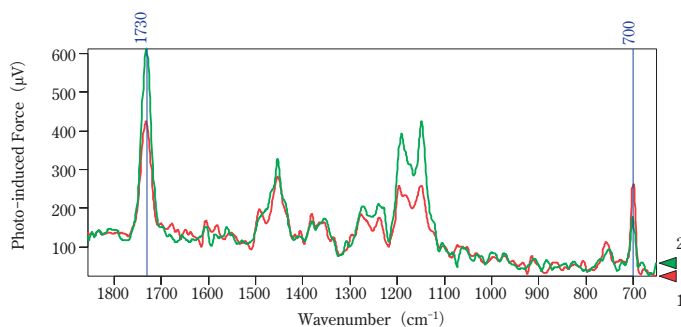
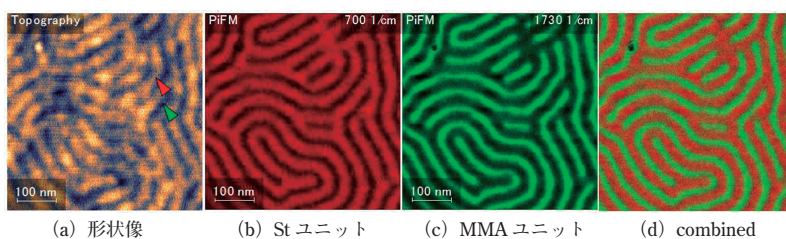
形状像 (図3(a)) の凸部、凹部それぞれのPiFMスペクトル (図3(e)) を取得したところ、Stユニット、およびMMAユニットそれぞれに特徴的な官能基である、700 cm^{-1} (ベンゼン環)、および 1730 cm^{-1} (C=O) が検出された。

[2] ウレタン樹脂の相構造解析

ウレタン樹脂は、イソシアネートおよびポリオールから成る共重合体である。ポリウレタンには多様な原料が使用されており、それらを変化させることで、様々な物性を持たせることができる。ここでは、非相溶の2種類のポリオールを用いて合成されたウレタン樹脂にて、それぞれのポリオール成分を可視化した事例を紹介する。

なお、ウレタン樹脂は、染色することが難しい為、TEMではなく、AFMを用いて相構造観察を行うことが一般的である。

本項にて紹介する試料は、AFMを用いて、凝着力や硬度が反映される位相像 (図4(b)) を取得したが、



(e) PiFM スペクトル (赤; Stユニット、緑; MMAユニット)

図3 P(St-b-MMA)共重合体の形状像、PiFM像、およびPiFMスペクトル

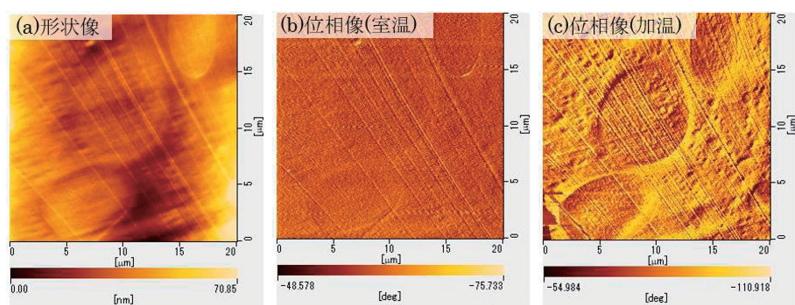


図4 ウレタン樹脂の形状像、および位相像

相分離構造を可視化することはできなかった。さらに、加温下で位相像を取得することで (図4 (c))、非相溶のポリオールが相分離構造を形成している様子が観察されたが、得られる像は不明瞭で、詳細な解析には至らなかった。

(1) 試料

非相溶の2種類のポリオール (エステル系ポリオール、エーテル系ポリオール) を用いて合成したポリウレタンエラストマーを試料に用いた。

(2) 前処理

試料をナイフで切り出した後、クライオマイクロトーム (RMC-Boeckeler 社製 MT-XL+CR-X) を用いて切片を作製した。切削時の温度は -70°C に設定した。得られた切片をAFM-IR測定に供した。

(3) 測定条件

[1]-(2) と同一の条件でAFM-IR測定を実施した。 1742cm^{-1} (C=O)、 1110cm^{-1} (C-O-C) を測定波数

に用いた。

(4) 解析結果

エステル系ポリオール、およびエーテル系ポリオールに特徴的な官能基である、 1742cm^{-1} (C=O) でPiFM像を取得したところ、エステル系ポリオールがイメージングされた (図5 (b))。また、エーテル系ポリオールに特徴的な官能基である、 1110cm^{-1} (C-O-C) でPiFM像を取得したところ、エーテル系ポリオールがイメージングされた (図5 (c))。つまり、エステル系ポリオールが島領域、エーテル系ポリオールが海領域に存在することが明らかとなった。

また赤枠部分を拡大観察すると、ミクロンオーダーの島領域には、サブミクロンオーダーの海成分が、そして海領域には数十~数百nmの島成分が分散している様子が観察された。

このようにAFM-IRを用いて、ケミカルマッピングすることで、AFMの位相像では得られない相分離構造を明らかにすることができた。

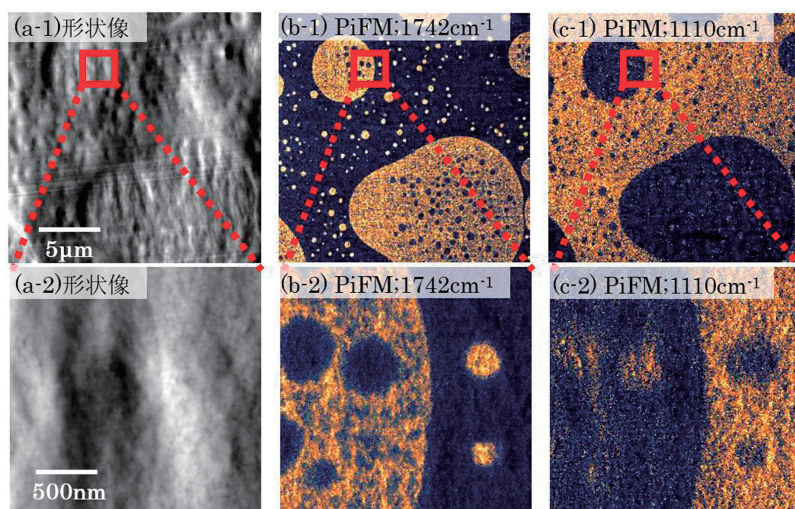


図5 ウレタン樹脂の形状像、およびPiFM像

4. まとめ

PiFM 方式を用いた AFM-IR は、高分解能で試料最表面の組成情報を得るのに、非常に優れた方法である。本手法は、高分子材料のモルフォロジー観察だけでなく、異種材料の接着界面の組成情報取得や、材料中における添加剤の存在状態解析など、今後、さらなる適用範囲の拡大が期待される。

5. 参考文献

- [1] Abid Anjum Sifat, Junghoon Jahng and Eric O.Potma, *The Royal Society of Chemistry* 51, 4208–4222 (2022)
- [2] Derek Nowak, William Morrison, H. Kumar Wickramasinghe, Junghoon Jahng, Eric Potma, Lei Wan, Ricardo Ruiz, Thomas R. Albrecht, Kristin Schmidt, Jane Frommer, Daniel P. Sanders, Sung Park, Nowak et al. *Sci. Adv.* e1501571 (2016)