

【熱測定応用研究のページ】

温度可変走査型プローブ顕微鏡
による局所弾性率評価岩佐 真行, 工藤 慎也
日立ハイテクサイエンス株式会社Local Modulus Evaluation by
Temperature Controllable SPMMasayuki Iwasa and Shinya Kudo
Hitachi High-Tech Science Corp.

1. はじめに

IT 関連機器, 運輸 (自動車, 航空機等), 家電などに代表されるテクノロジーの発展は使用される材料の性能や機能の進歩の上に成り立ってきた。また持続可能な社会を目指して環境負荷を配慮した材料設計も必要とされている。その結果, 薄膜・微粒子・繊維などのナノ・マイクロメートルスケールの微細な物質が使用され, またそれらが単独ではなく, 多成分混合系で利用されることが多い。

添加した物質がどのように分散しているのか, そしてミクロな形態がマクロ物性にどう影響するのか, を調査することは, 新材料の開発や製品の品質管理の上で重要である。

走査型プローブ顕微鏡 (SPM; Scanning Probe Microscope) はナノメートルサイズの探針を試料表面で走査し, 表面形状を高い空間分解能で観察する手法である。¹⁾ 形状と同時に機械的あるいは電気的な物性を可視化できることも特筆すべき特長である。²⁾ 近年では得られた物性情報を定量的に解析する取り組みが盛んである。^{3,4)}

本稿では, SPM フォースカーブ法による弾性率算出の方法と, 温度可変 SPM によって弾性率の温度依存性を局所的に観測した事例を紹介する。

2. フォースカーブ法による弾性率算出

鋭利なカンチレバーを試料表面に押込み, 横軸に試料 (またはカンチレバー) の位置を制御するステージの変位量 (nm), 縦軸にカンチレバーの反り量から算出した力 (nN) をプロットした曲線をフォースカーブと呼ぶ (Fig.1(a))。フォースカーブから試料に与えた荷重に対する試料の変形曲線を描く (Fig.1(c))。適切な接触力学モデルを仮定し, 曲線を解析することで局所的な弾性率が算出される。本報では接触力学モデルについては割愛するが, 試料の弾性率や凝着力に応じて Hertz 理論,⁵⁾ DMT 理論,⁶⁾ JKR 理論,⁷⁾ などが提案されている。⁸⁾

一連の測定では, カンチレバー変位計測系の校正やカンチレバーのばね定数の算出⁹⁾ カンチレバーの先端径の見積り,¹⁰⁾ なども重要である。

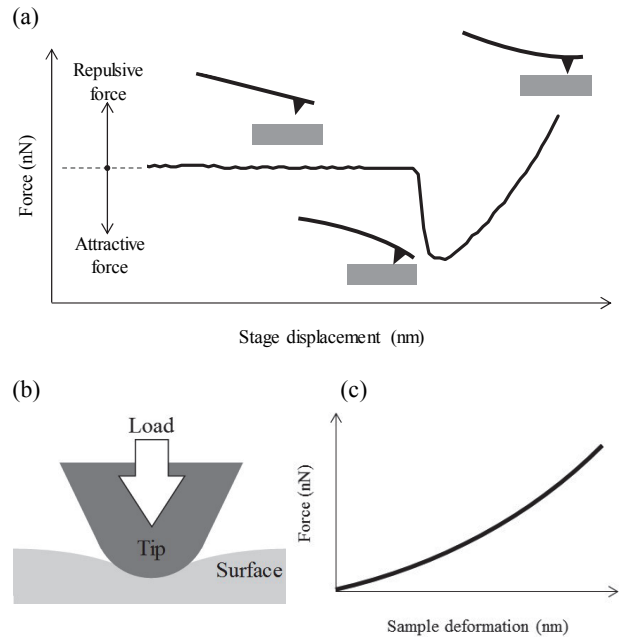


Fig.1 Schematics of force curve method.

(a) Force curve, (b) Contact between cantilever and sample surface, (c) Force-sample deformation plot.

3. 温度可変 SPM を用いたブレンドゴムの評価

天然ゴム (NR) とブタジエンゴム (BR) からなる混練ゴムを室温と冷却下でフォースカーブ測定し, 局所弾性率の温度依存性を調べた。

バルク試料の動的粘弾性測定結果を Fig.2 に示す。およそ -100°C と -60°C に弾性率低下が観測された。前者は BR のガラス転移, 後者は NR のガラス転移に起因する。

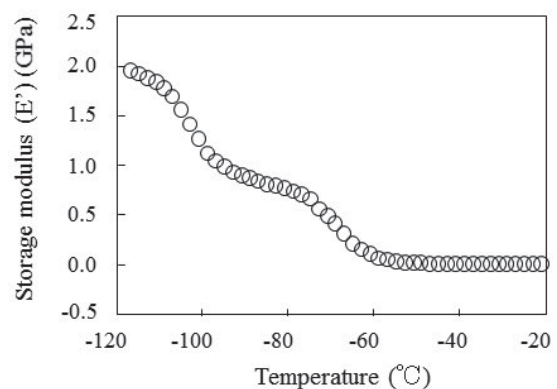


Fig.2 Dynamic viscoelasticity measurement result of bulk sample.

温度可変 SPM (AFM5300E, 日立ハイテクサイエンス製) はヒーターステージと液体窒素を用いて -120°C ~ 300°C の範囲で試料温度を制御できる。真空排気のためのターボ分子ポンプを備えており, 冷却中の結露を防止する。

SPM による物性測定の場合、表面凹凸の影響が物性像に混入するのを軽減するために、試料表面を極力平坦化するのが望ましい。本測定ではクライオミクロトーム (EM UC7/FC7, ライカ製) によって薄片化した試料を用いた。

Fig.3 に -120°C と 25°C でのフォースカーブを示す。 -120°C では Force (縦軸, nN) のマイナス方向の面積にあられる凝着が小さく、接触した後のカーブの傾き (図中矢印) は急激に立ち上がった (弾性率が高い) ことからガラス状態であることを示唆した。一方 25°C では凝着が大きく、さらにカンチレバーが試料表面に接触した後のカーブの傾きが小さかった。試料はゴム状態にあることを示している。

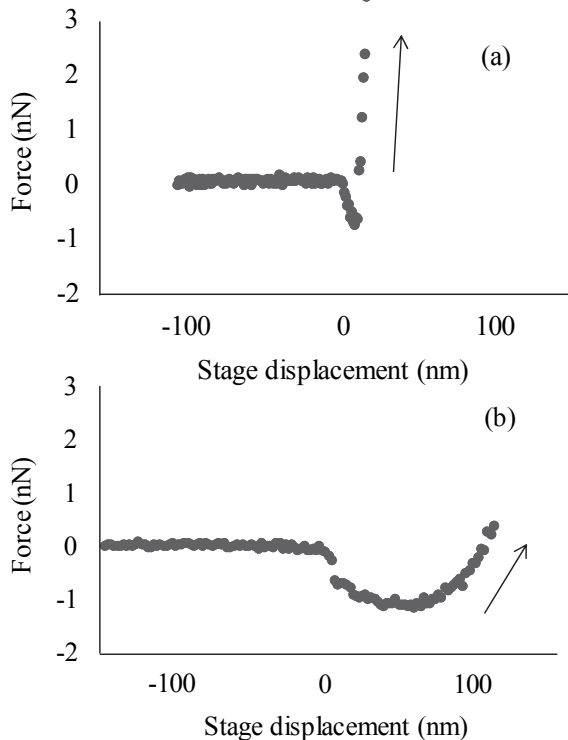


Fig.3 Force curve of NR / BR blended rubber. (a) -120°C , (b) 25°C .

Fig.4 は試料を -120°C , -90°C , 25°C に温度制御し、 $2.2 \times 4.5 \mu\text{m}$ の範囲で取得した弾性率像である。 64×128 点の全てのピクセルでフォースカーブを測定し、弾性率を算出した。 -120°C におけるフォースカーブの凝着は小さく、Hertz モデルで解析し、弾性率はおおよそ 1.9 GPa であった (**Fig.4(a)**)。 25°C のフォースカーブは凝着が大きいため、凝着を考慮した JKR (2 点法) で解析し、弾性率はおおよそ 3 MPa あった (**Fig.4(c)**)。それぞれは **Fig.2** に示したバルク試料の弾性率測定結果とよく一致した。 -90°C においては、弾性率コントラストが発現した (**Fig.4(b)**)。周囲よりも弾性率が低いドメインのサイズは $200 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であった。**Fig.2** の DMA 測定結果から、 -90°C では BR はゴム状態、NR はガラス状態であることがわかってい。すなわち、ガラス状態にある NR マトリクスの中にゴム状態の BR がサブミクロンサイズで微分散していることが考えられる。

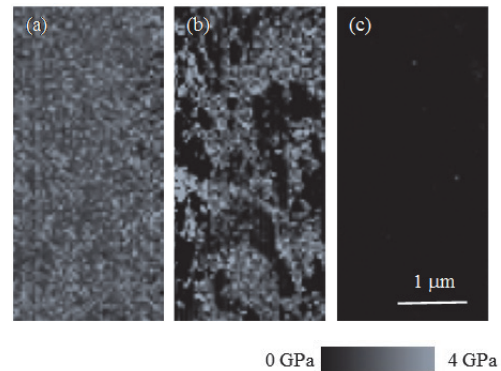


Fig.4 Local modulus mapping by SPM force curve. (a) -120°C , (b) -90°C , (c) 25°C

4. おわりに

ナノ・マイクロメートルスケールのローカルな機械物性評価の要望は益々高まっている。AFM フォースカーブ法による一連の測定や解析方法については、国際標準化の検討も進められており、¹¹⁾ 今後の発展が期待される。我々は、本報に示した事例のように局所弾性率の温度依存性を調べ、バルク熱分析との相関を明らかにしていきたい。

謝 辞

ゴム試料の平坦化処理には、ライカ マイクロシステムズ株式会社長澤様、石原様にご協力頂きました。深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 分析化学会, 「走査型プローブ顕微鏡」, 共立出版 (2017).
- 2) 秦信 宏, 「走査型プローブ顕微鏡入門」, オーム社 (2013).
- 3) 田中 敬二, 中嶋 健, 「物性 II : 高分子ナノ物性」, 共立出版 (2017).
- 4) T. Yamaoka, *et al.*, ISTFA2018, Oct.28-Nov.1 (2018), Phoenix, Arizona.
- 5) H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **92**, 156 (1881).
- 6) B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov, *J. Colloid. Interf. Sci.* **53**, 314 (1975).
- 7) K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **324**, 301 (1971).
- 8) K. Nakajima, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 7, 258-266 (2013).
- 9) H. J. Butt and M. Jaschke, *Nanotechnology* **6**, 1-7 (1995).
- 10) JIS R 1683:2007, 原子間力顕微鏡によるファインセラミックスの表面粗さ測定方法.
- 11) 日本学術協会 産学協力研究会ナノプローブテクノロジー第167委員会, AFMによる弾性計測ロードマップ, <http://npt167.jp/roadmap/001.html>