

走査型プローブ顕微鏡による粘弾性の定量測定

はじめに

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は試料表面の形状と同時に物性のマッピングも可能な強力なツールである。本手法は、振幅変調法 (AM法) による位相コントラストイメージングや位相イメージングと呼ばれ、試料表面の粘弾性の研究に用いられている (図1) 。

しかしながら、位相イメージングによる粘弾性の定量測定は、カンチレバーの応答や探針 - 試料間の相互作用といった複雑な問題のため、非常に困難である。

今回、我々はカンチレバーの励振信号と応答の位相シフトを再現性良く測定する手法について報告する。これは十分に硬く粘性のない試料を標準試料として用い、位相シフトのゼロ点を定めることにより達成された。

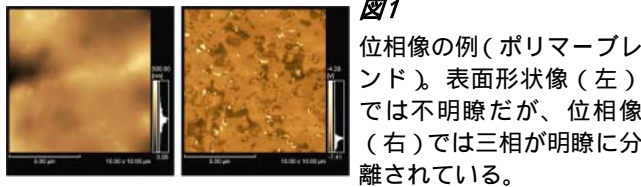


図1 位相像の例 (ポリマーブレンド)。表面形状像 (左) では不明瞭だが、位相像 (右) では三相が明瞭に分離されている。

装置

装置 : SPM-9600  
 測定モード : 位相  
 カンチレバー : NCHR (Nanoworld) 40N/m (Typ.) 300kHz (Typ.)



高分子試料 : 粘着剤 (粘着テープ) 3種類  
 標準試料 : ガラス

実験

- Step 1 位相の原点を合わせるため、まず、標準試料の位相像を観察し、位相オフセット機能を用いて位相信号を0に調整する。
- Step 2 高分子試料の位相を測定する (二次元画像)。
- Step 3 高分子試料の位相の平均値を算出する。

結果と考察

高分子試料 A、B、C の位相シフトを測定した。定性的に、試料 A、B、C の順に粘性が大きくなるのが分かっている。図2は高分子とガラスの境界の凹凸像 (左) と位相像 (右) である。像の右部分がガラスで、左部分が高分子である。

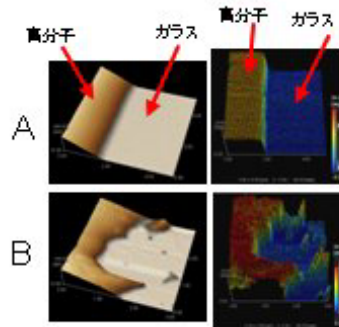


図2 試料 A、B の高分子とガラスの境界の凹凸像 (左) と位相像 (右)。右部分がガラスで、左部分が高分子である。

それぞれの試料の位相像から算出した位相の平均値と標準偏差を表1に示す。ガラスは高分子よりも十分硬く粘性がないことから標準試料として用いた。

表1 高分子部分の位相の値と標準偏差

	A	B	C	ガラス
位相の値 (度)	18.2	23.0	33.4	0
標準偏差	0.76	1.39	10.4	-

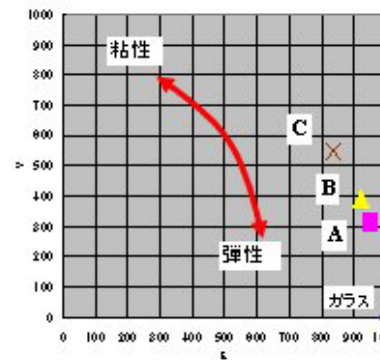


図3 位相の値の定量化の例。位相の値を次の式を用いて変換した。  

$$V = \sin \phi \times 1000$$

$$E = \cos \phi \times 1000$$
 V が大きくなると粘性が大きく、E が大きくなると弾性が大きくなるという傾向が分かる。

まとめ

3種類の異なる高分子試料の粘弾性の特性を示す定量的なデータを得ることができた。これは十分に硬く粘性のない試料を標準試料として用い、位相シフトのゼロ点を定めることにより達成された。位相シフト量は高分子試料の粘弾性の特性を反映していると考えられる。得られたデータの傾向が試料の粘弾性の特性と良く一致している。

この手法により、SPM による試料表面の粘弾性の定量化が可能であると考えられる。今後、さらに装置の安定性 (熱ドリフトなど) やカンチレバーによるばらつき検証が求められ、マクロな粘弾性との比較も課題である。