

Application News

No. S26

表面観察

SPM による高分子材料の局所弾性率評価

高分子材料は、その高機能化がめざましく、弾性率を詳細に評価する技術が求められています。しかし、数百 kPa～1 GPa 程度の比較的柔らかい材料の弾性率を局所的かつ定量的に測定する方法は十分ではありませんでした。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は nm スケールの分解能を有し、nN 以下の微小な力を検出することが可能であるため、高分子材料の局所的な物性を測定する手段として注目されています。

今回は、SPM を用いて高分子材料の局所的な弾性率を評価しましたので、ご紹介いたします。

E. Iida, H. Nakajima

■ 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT

SPM は、試料表面を微小なプローブ (カンチレバー) で走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察する顕微鏡です。装置外観を図 1 に示します。今回の弾性率評価には、ナノ物性評価ソフトウェア「ナノ 3D マッピング」を使用しました。



図 1 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700HT

■ 弾性率の算出方法

「ナノ 3D マッピング」ではフォースカーブ*1 に理論モデルを適用して弾性率を算出します。高分子材料の場合は、理論モデルとして、JKR 法*2 が適しています。JKR 法では、フォースカーブのリリース過程における二点、均衡点と最大凝着点を利用します (図 2)。均衡点は、カンチレバー変位が 0 である点です。最大凝着点は、カンチレバー変位が試料との凝着によって引きこまれる方向に最大となる点です。この二点における、試料変形量とカンチレバーに働く力を求め、理論式に適用します。試料変形量は「試料が十分に硬い場合のカンチレバー変位 - 均衡点、最大凝着点におけるカンチレバー変位」から求められます。カンチレバーに働く力は「カンチレバー変位 × カンチレバーのバネ定数」より求められます。

さらに、指定した領域・データ点数でフォースカーブを取得し、各点で弾性率を算出することにより、弾性率マッピングが可能です。加えて、最大凝着点においてカンチレバーに働く力がある、吸着力も同時にマッピングできます。

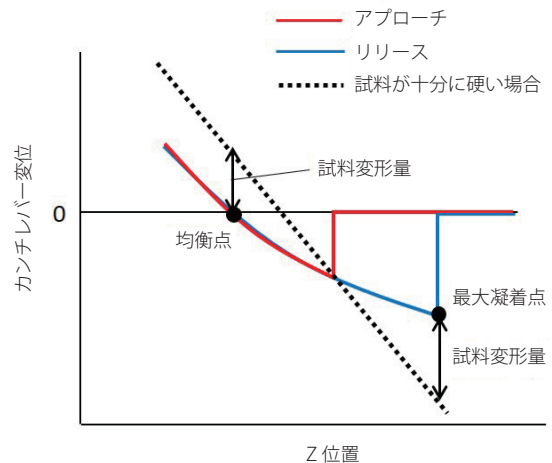


図 2 試料が柔らかい場合のフォースカーブ

■ 弾性率の測定

ニトリルゴム、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンの三種の高分子材料について、各試料上の一点でフォースカーブを取得しました (図 3)。各試料へのカンチレバーの押し込み量は約 5 nm、カンチレバーが試料に与える力は最大 6 nN (高密度ポリエチレン) であり、超微小かつ超低荷重な押し込みを実現しています。このため、薄くて柔らかい試料の弾性率評価に有効です。JKR 法を適用して算出した弾性率は各試料に対して、50 MPa、260 MPa、1.3 GPa となりました。これらの値は各材料の一般的な弾性率の値と良い一致を示しています。

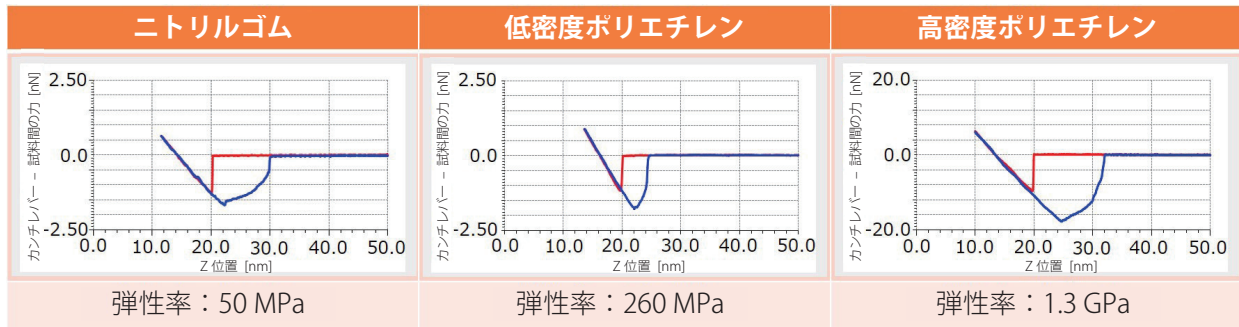


図3 フォースカーブと算出した弾性率

■弾性率・吸着力のマッピング

室温で硬化する液状硬化型ゴムを試料としてマッピングを行いました。結果を図4に示します。視野範囲は $5\mu\text{m}$ でデータ点数は 128×128 です。(a)形状像、(b)弾性率像、(c)吸着力像は、いずれも同一視野です。(b)と(c)より、試料表面に弾性率と吸着力の分布が明瞭に見られ、それらの像において高い分解能をもつことを示しています。(b)の視野から異なる三点を抽出すると、それぞれフォースカーブの形状が異なり、1~3の局所において600倍もの弾性率の差があることがわかります。弾性率の大きい2及び3の領域では吸着力が小さい傾向にあることがわかります。このように、「ナノ3Dマッピング」を用いることにより、高分子材料の局所的な弾性率分布と吸着力分布を表面形状と同時に可視化できます。

■まとめ

SPMで取得したフォースカーブから、高分子材料の局所的な弾性率を定量化できました。さらに、マッピングによって、局所的な領域における弾性率分布の可視化を初めて実現しました。ナノインデーターでも測定困難な軟らかい材料の物性評価に今後SPMが幅広く役立つものと期待されます。

<参考資料>

*1：フォースカーブの基礎 (EAEE-0581)

*2：弾性率算出理論モデル JKR 法について (EAEE-0574)

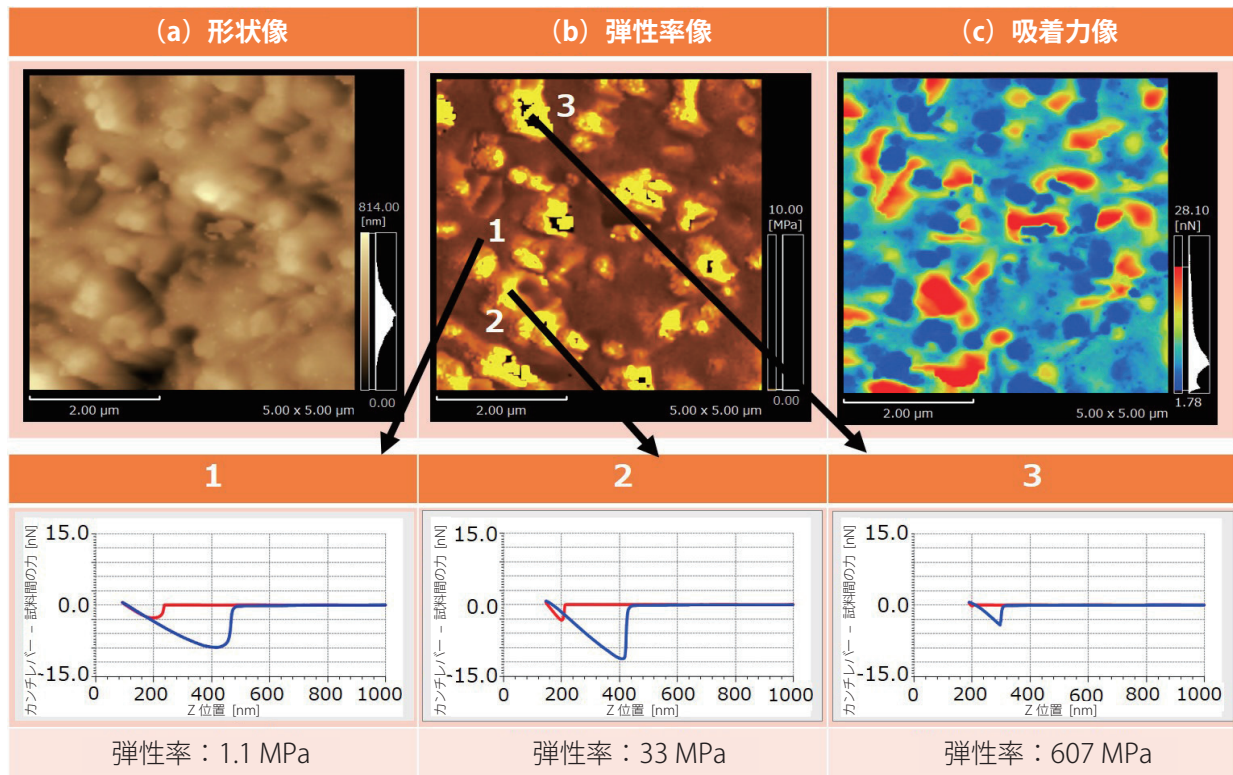


図4 弾性率・吸着力のマッピング