

● 特集 ● 耐久性の“見える化”Ⅱ (本論文の図表のカラー版は当学会ホームページで閲覧可能です) <http://wwwsoc.nii.ac.jp/mls/>
 [解説]

ナノサーマルアナリシス “VESTA” システムによる局所熱分析法

浦山 憲雄*

(受付 2009 年 2 月 3 日)

1. はじめに

近代熱分析法が確立されてから 50 年近くになるが、試料サイズや形状は現在でもマクロスケール (mg オーダー) であり、マイクロオーダー或いはそれ以下の微量または微小試料の分析には現代の優れた性能を有する一般熱分析システム (DSC, TMA 等) では限界があり測定が困難な場合が多い。最近研究開発が進んでいる材料として薄膜、多層フィルム、複合材料等が挙げられるが、それらはどれもミクロンまたはナノサイズで形成または構成されている。これらの材料の熱特性を評価するための必要条件として測定装置には超高感度と微小部測定機能が要求される。ここでは試料表面の 100 nm 以下領域における物質の熱特性評価を可能にするナノサーマルアナリシスについて紹介する。この分析法は局所熱分析法であり、上に記述している先端技術材料の評価に期待できる。

2. 試料表面像とサーモグラム

ローカル熱分析実施の前に試料表面を観察し、分析対象物を指定しなければならない。試料表面観察に光学顕微鏡または原子間力顕微鏡 (AFM) を用いるが、原子間力顕微鏡に比べて光学顕微鏡の方が短時間で簡単に試料表面を観察でき、測定場所特定も容易に可能なことから、光学顕微鏡が使用されることが多い。

<Keywords>

熱分析, ナノサイズ, サーモグラム, サーマルプローブ / Thermal analysis, Nano-size, Thermogram, Thermal probe

* Norio URAYAMA
 (株)日本サーマル・コンサルティング
 (〒160-0023 東京都新宿区西新宿 1-5-11)

樹脂に包埋されたマイクロファイバーの断面像を示す (図 1)。これらの像の特定箇所例えばファイバーの中心とエッジ側や周りの樹脂の転移温度測定は興味深い結果が得られる。サーモグラムは温度を関数とした試料局所の熱膨張、軟化に起因する測定プローブの機械的変位である (図 2)。

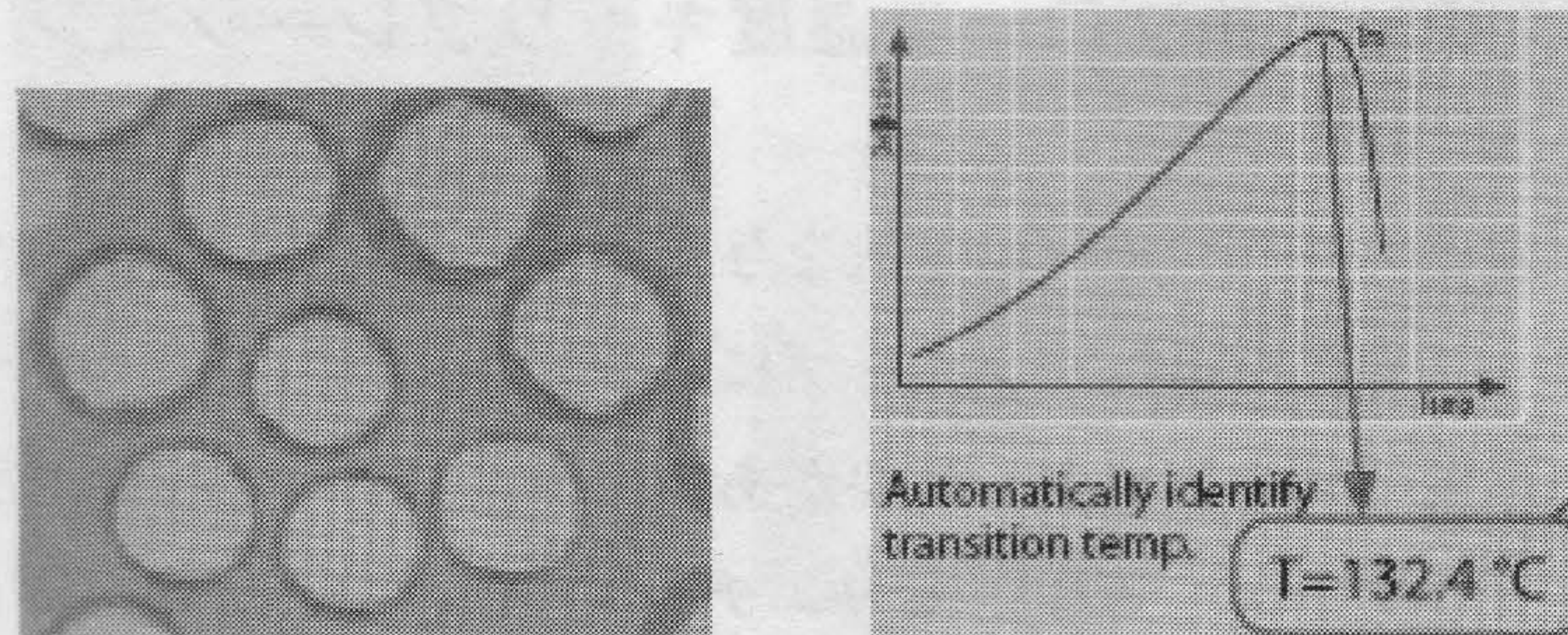


図 1 樹脂中マイクロファイバー断面図 図 2 ローカル熱分析サーモグラム

3. 測定原理と装置

試料はサンプルステージ (直径 10 mm) に固定された状態で測定される (図 3) が、始めに顕微鏡での表面観察から熱分析箇所を特定する。目標箇所が定めればその箇所にサーマルプローブを接触させ、その状態でサーマルプローブを一定昇温速度で加熱する。サーマルプローブの昇温に伴いプローブと接触している試料部分も加熱され、その局所で熱膨張、収縮、軟化等の現象が生じ、サーマルプローブの Z 方向に変位が生じる。サーマルプローブにはレーザー光が照射されており、その反射光がフォトディテクターに入り光の量を検出している。プローブの Z 方向が変化すれば光の反射角度が変わりフォトディテクターに入る光の量が変化する。この光量変化がプローブの変位量として表される。サーマルプローブの先端径は 30 nm で加熱により試料上で熱拡散が生じるが、昇温速度が速いため (1~10,000°C/秒) その大きさは 100 nm 以下となる。従っ

- ①光学顕微鏡
- ②X-Y ステージ
- ③試料
- ④レーザー
- ⑤フォトディテクター
- ⑥コントローラー
 - ・サンプルプローブ電流供給
 - ・リファレンスプローブ電流供給
 - ・ ΔT 信号
 - ・ディフレクション信号
 - ・レーザーパワー
 - ・フォトディテクターパワー
- ⑦モニター
 - ・顕微鏡像
 - ・ディフレクション信号
 - ・プローブパワー供給電圧
- ⑧コンピューター
 - ・X-Y ステージ
 - ・コントローラーへの各種パラメーター設定
 - ・データ解析
- ⑨サーマルプローブ

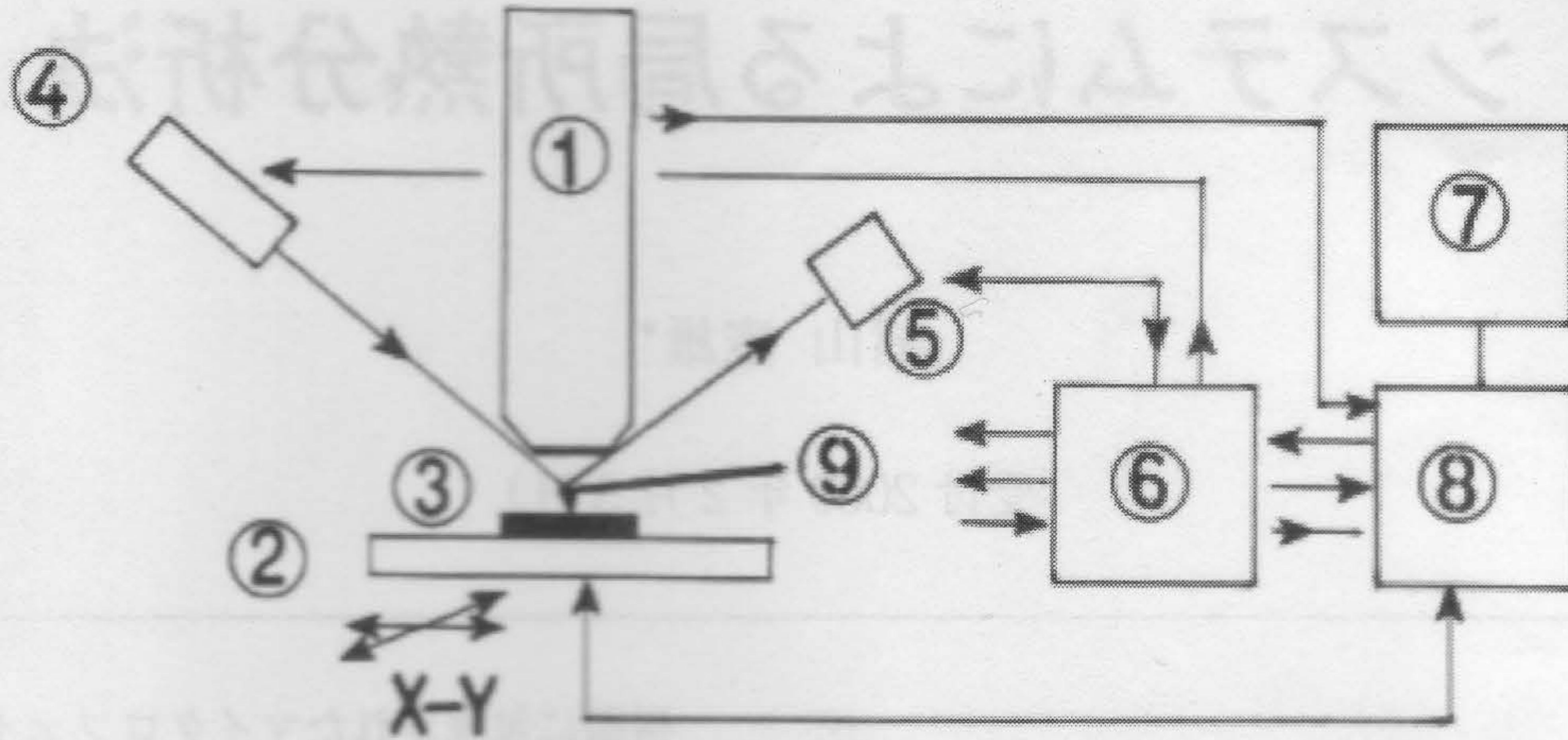


図3 ナノサーマルアナリシス構成概略

て、測定部分も 100 nm 以下である。

4. サーマルプローブ温度キャリブレーション

サーマルプローブに電流を与えて加熱するわけだが、プローブの発熱抵抗がプローブによって多少異なるため、予め温度補正をしておく必要がある。標準試料としてポリカプロラクトン (55°C)、ポリエチレン (116°C)、ポリエチレンテレフタレート (235°C) の3種類を使用し、それらの融解温度で補正する。プローブに与える電圧とプローブ温度の関係がリニアでないため、3点補正とする (図4, 5)。

上右図に温度補正標準試料 (上記3種) の測定結果を示

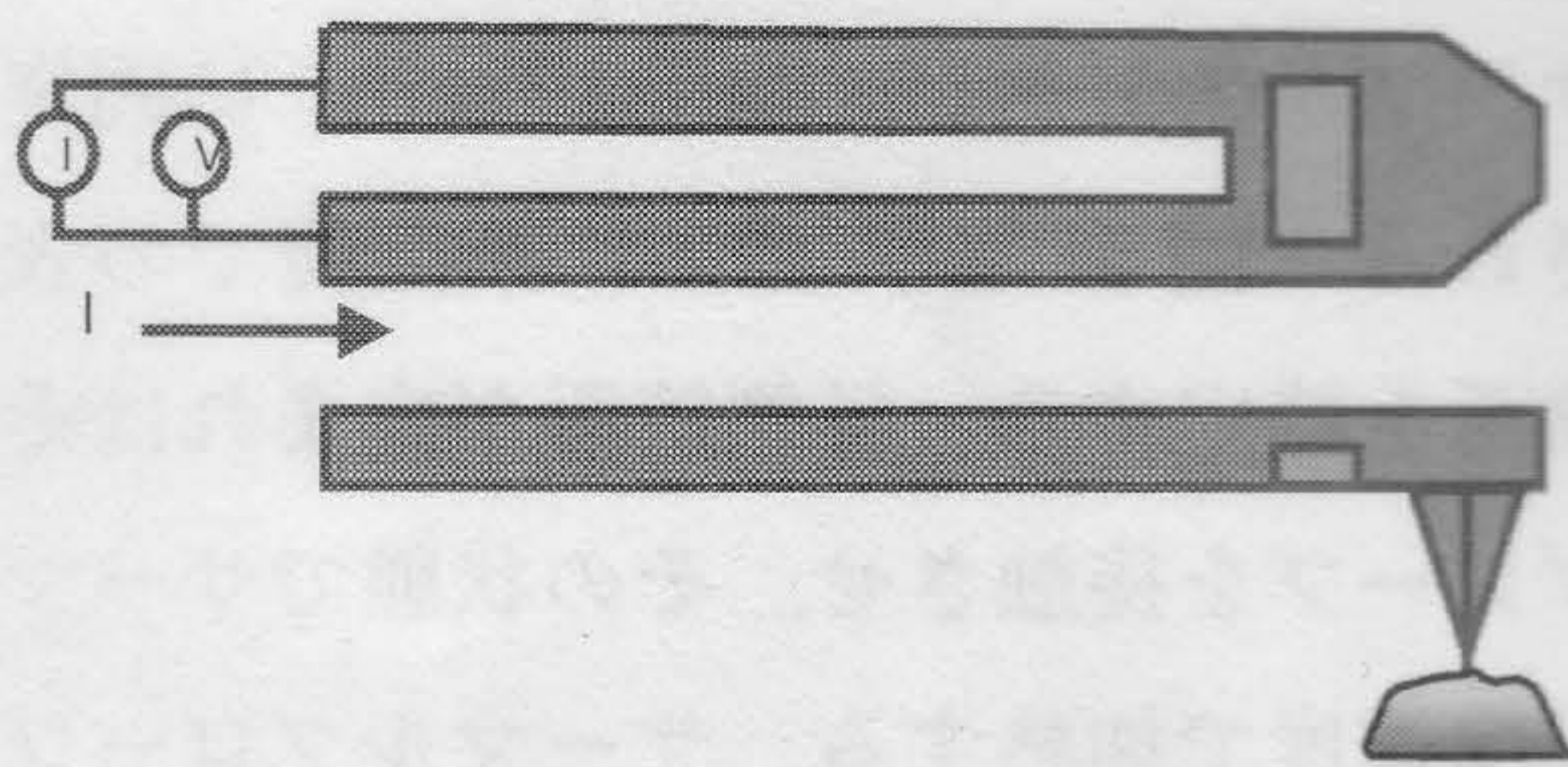


図4 カンチレバーとプローブ

す。サーマルプローブに 0V から一定昇圧速度で電圧を与え (例えば 1V/秒), プローブを加熱する。試料表面に押し付けられているプローブは試料が融解した時点で針入しディフレクション信号が急速に下降する。グラフは各試料を3測定し再現性を確認したものであるが、それぞれの試料の針入時のプローブ電圧は PCL が約 3V, PE が 6V, PET が 9V であることが解る。この針入時電圧と標準試料融解温度の関係が上左図のように求められ、実際の測定では温度を関数としたサーモグラムが得られる。

5. 測定例

5.1 多層フィルム断面測定

エポキシで包埋された4層フィルム断面の顕微鏡像 (図6) と各層を2回測定したローカル熱分析データ (図7) を示す。フィルム全体の厚さは 30 ミクロンで最も薄いフィルム層は 5 ミクロンである。各層の異なった融解温度がデータに表されている。昇温速度は 20°C/秒であるため、全測定 (8回昇温) は 2分程度で完了する。

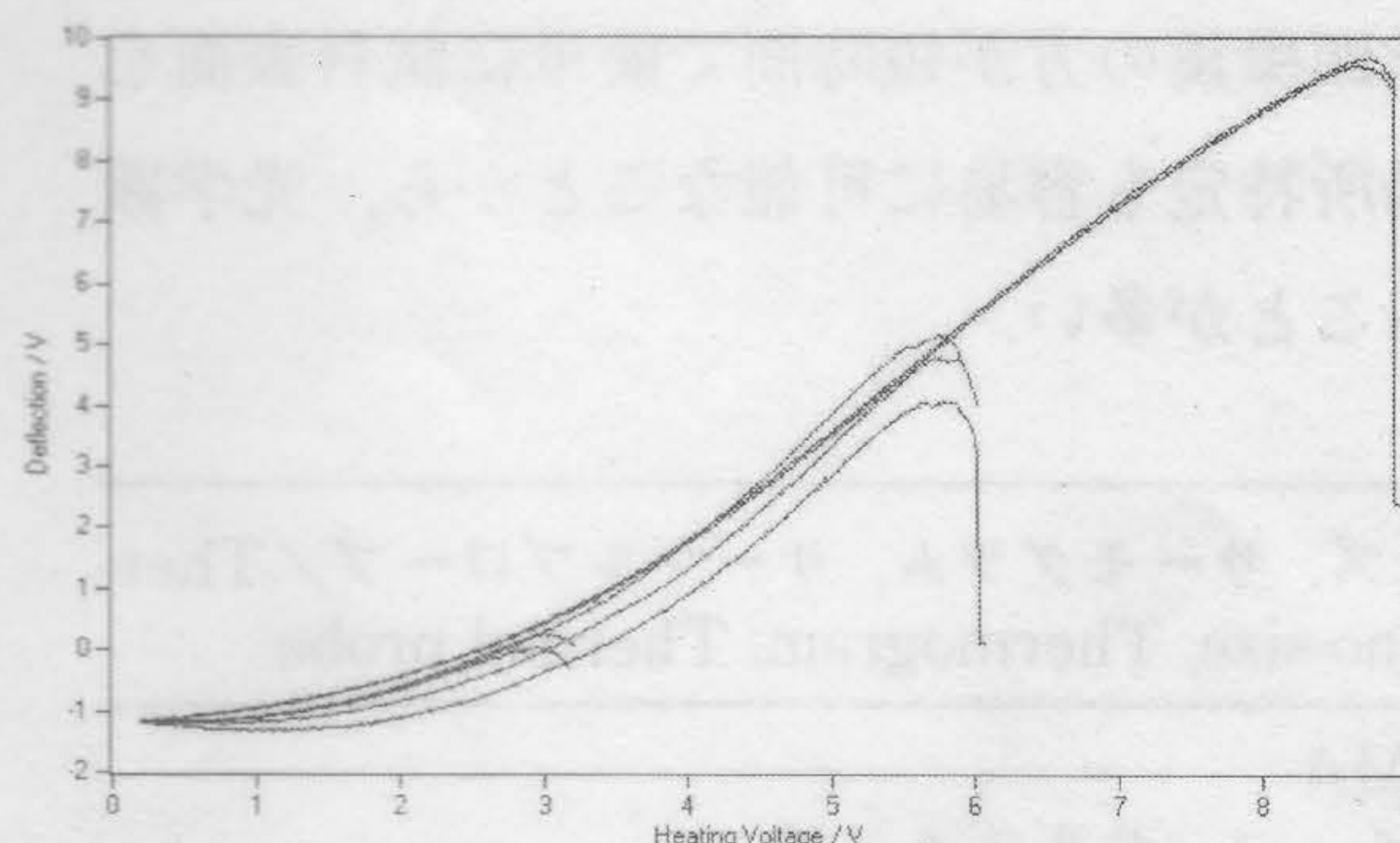
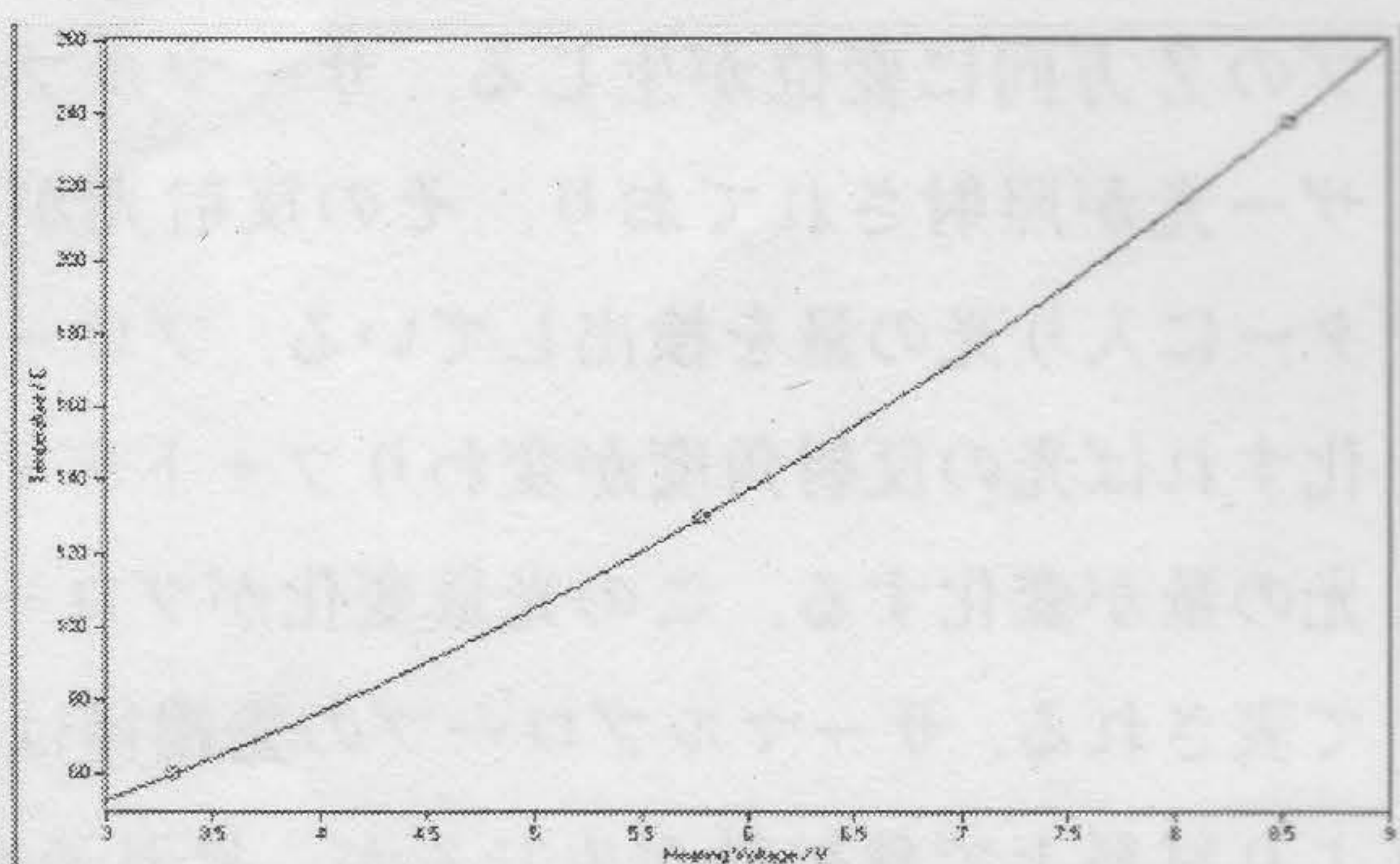


図5 温度補正

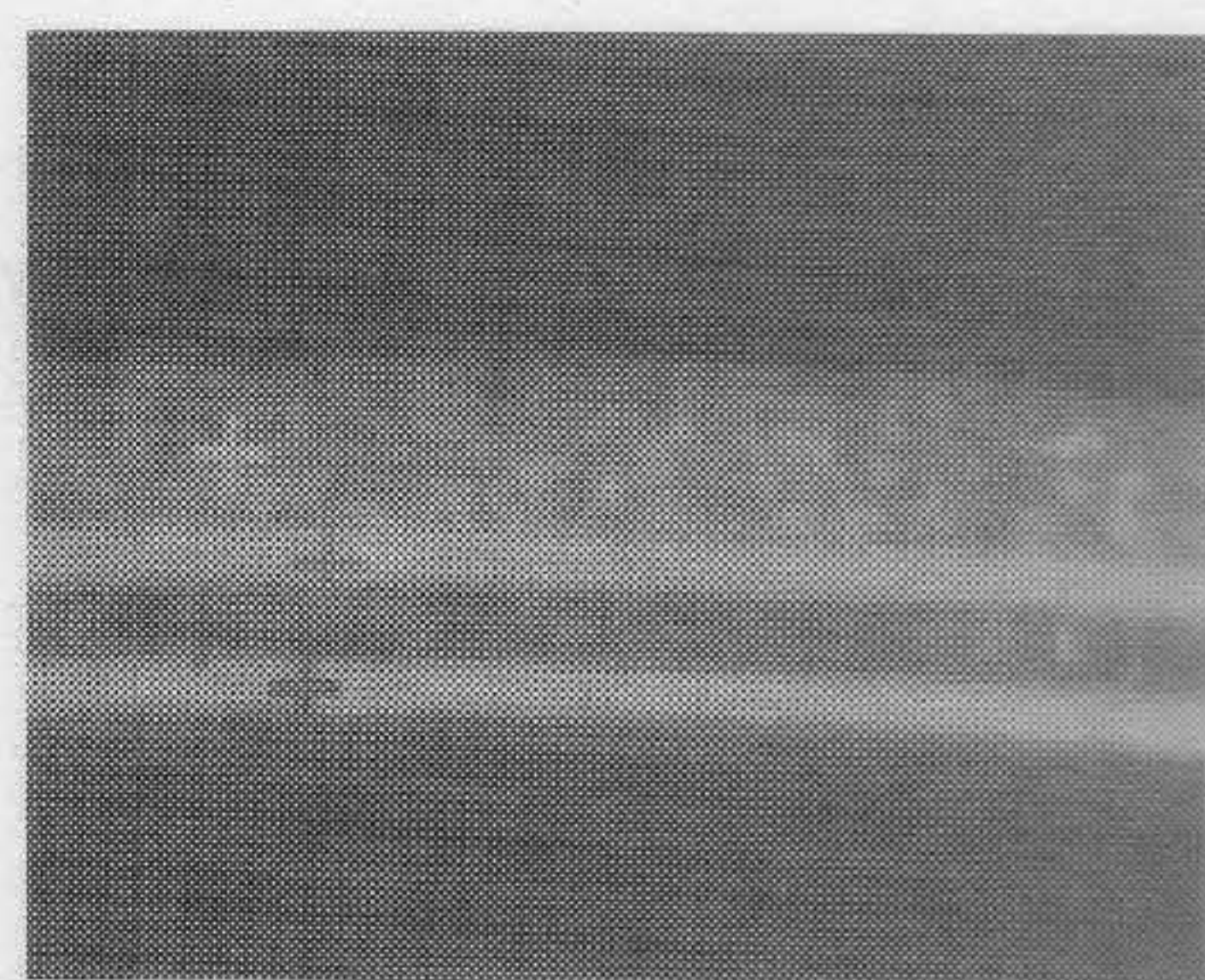


図6 多層フィルム断面図

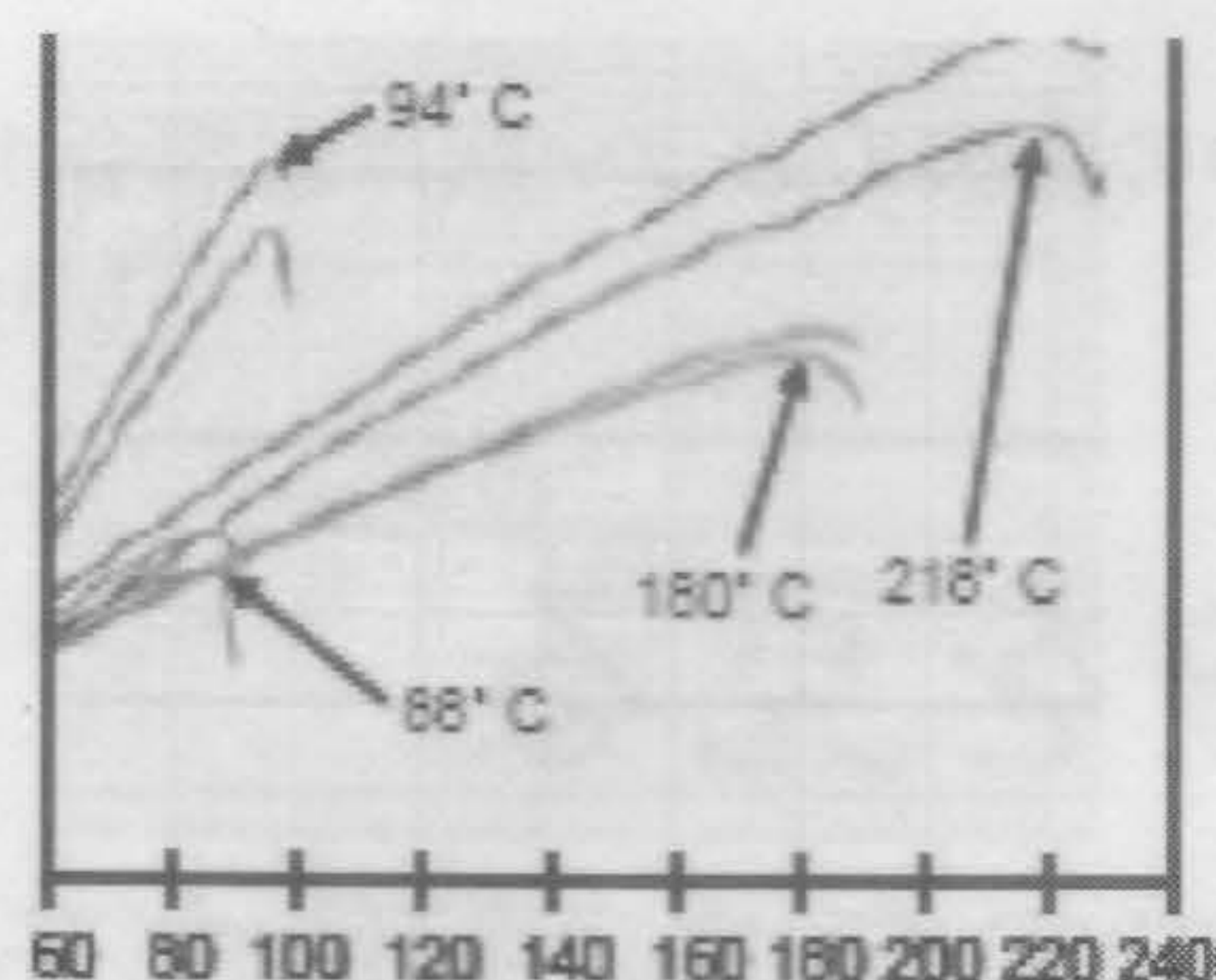


図7 各層のローカル熱分析

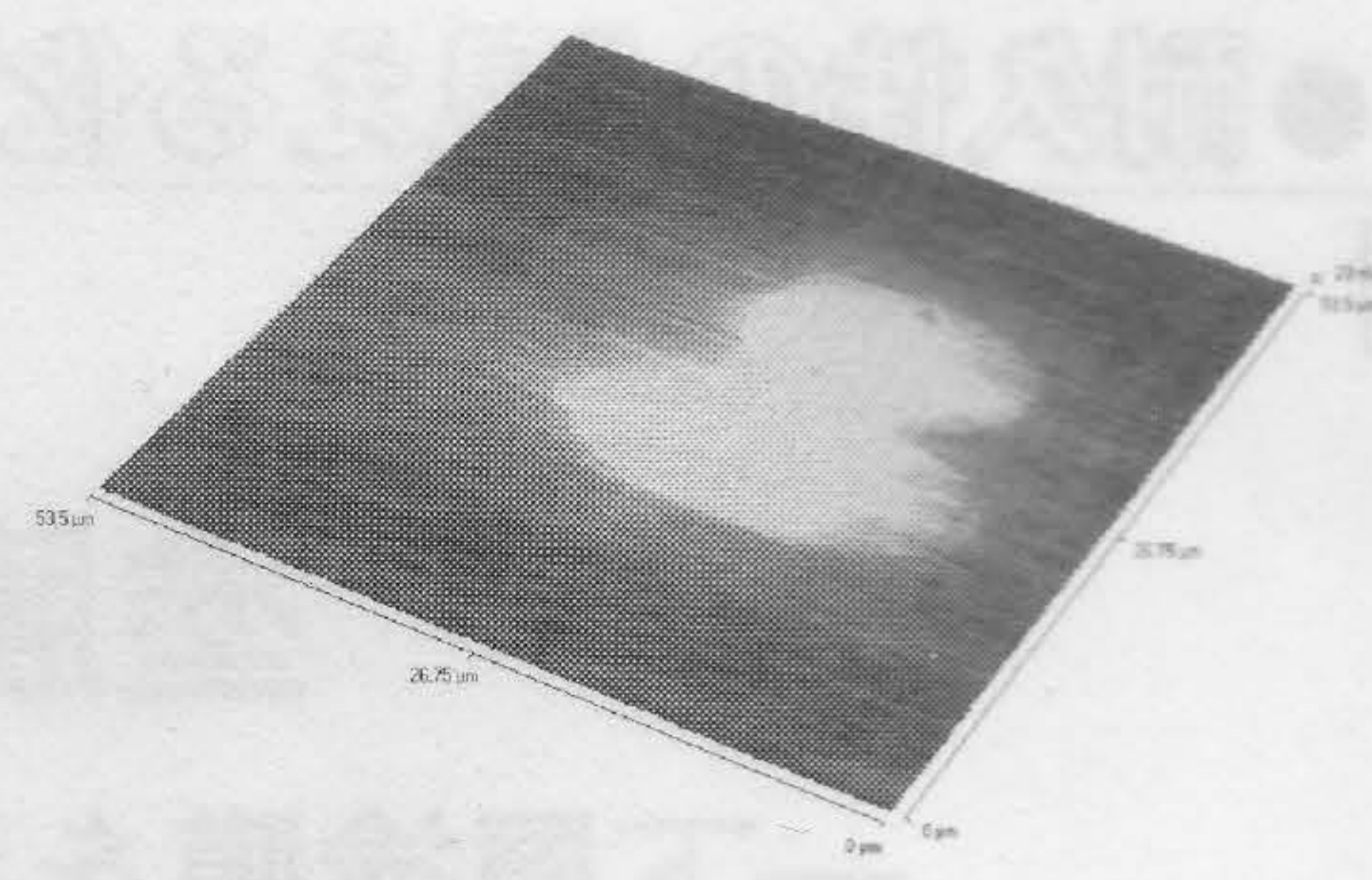


図10 ガラスファイバー/エポキシ断面像

5.2 フィルム中のゲル状物測定 (フィッシュアイ等)

ポリマーフィルム中にしばしばミクロンサイズの塊のようなものができることがある(図8)。これはフィルム製造過程で生じるゲル化によるものと推定されるが、それを検証したデータを示す。周りのフィルムの融解温度に比べて塊のようなものの融解温度が20°C高くなっている(図9)。

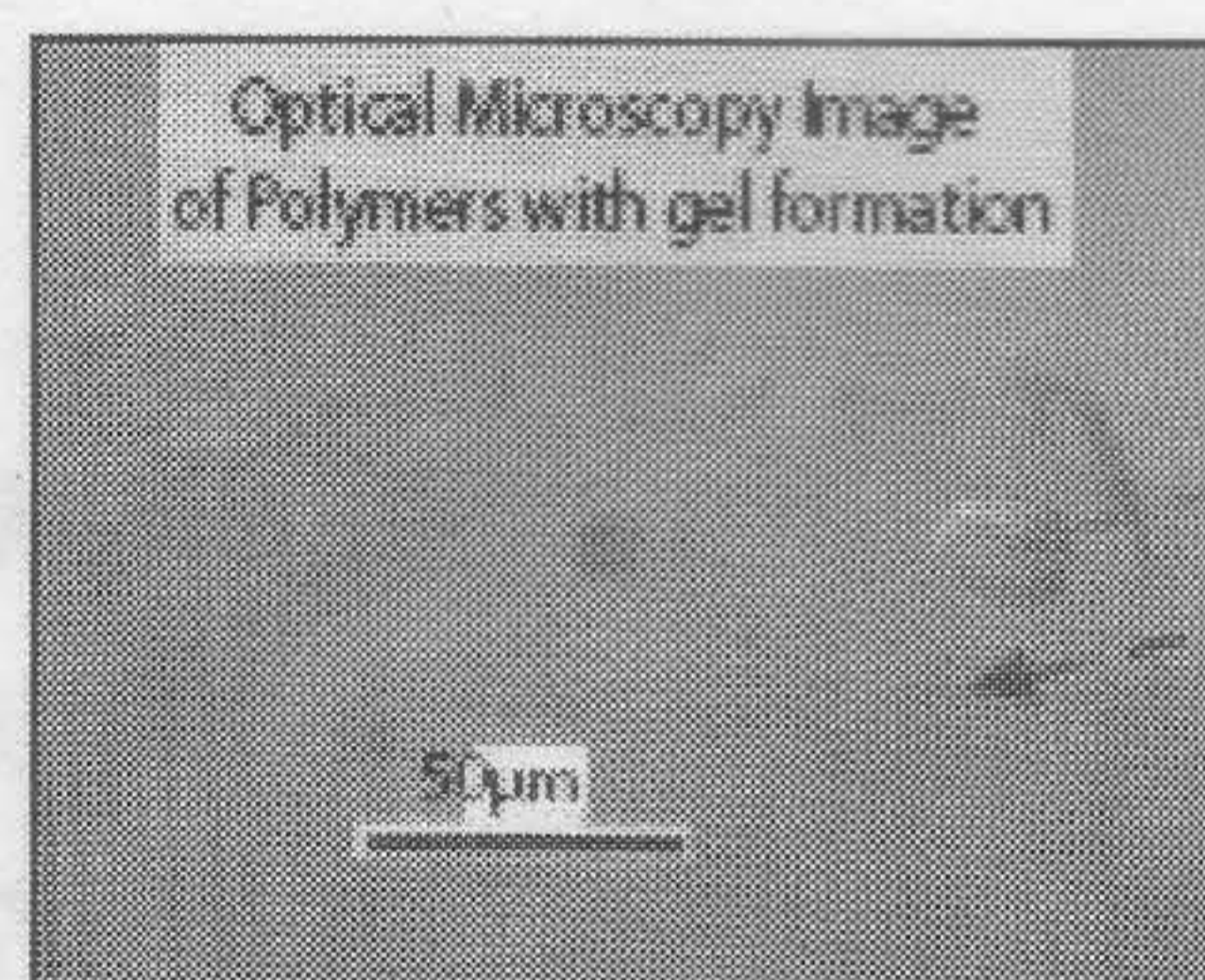


図8 フィルムの表面像

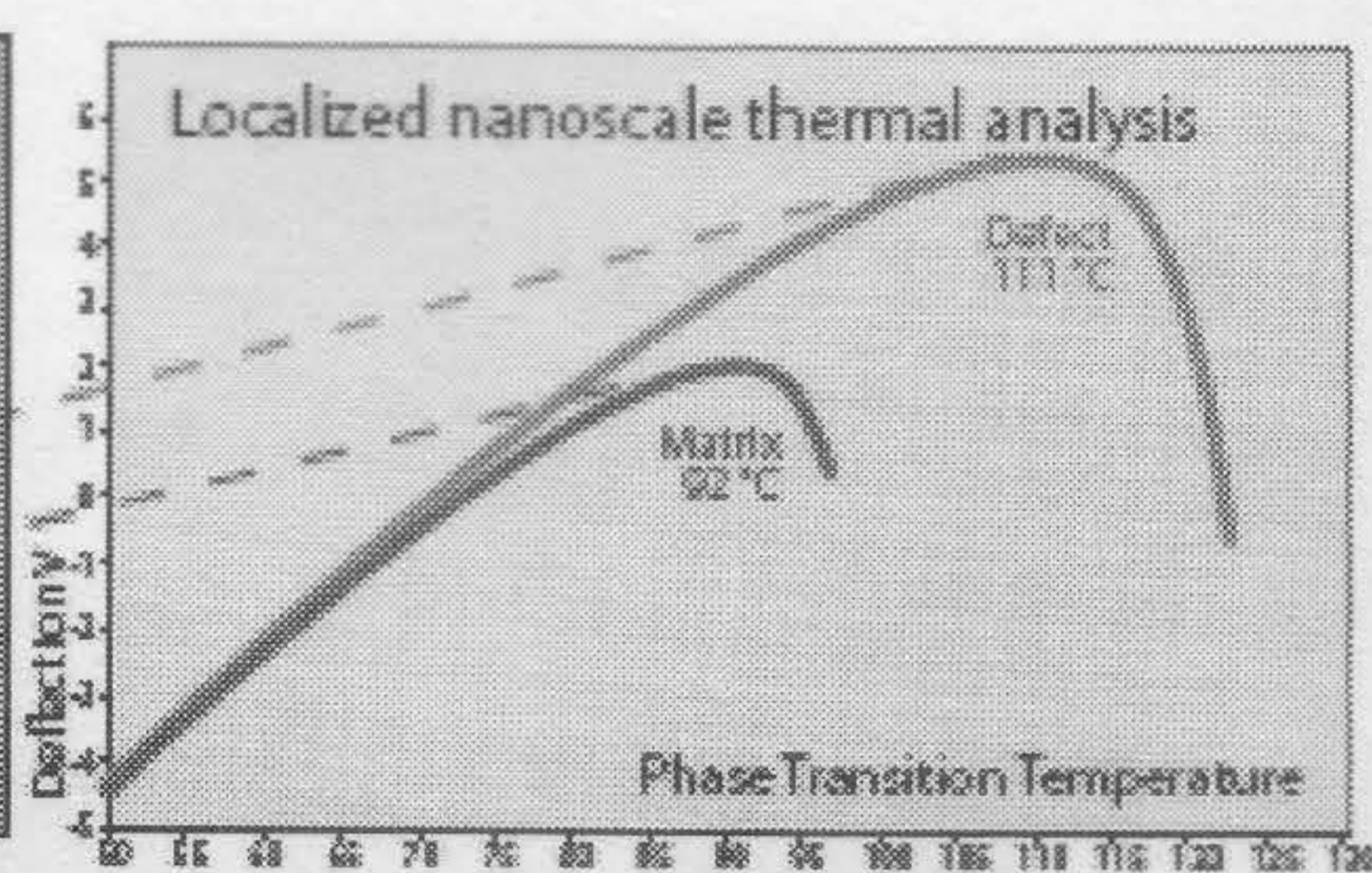


図9 フラット部と塊部のローカル熱分析

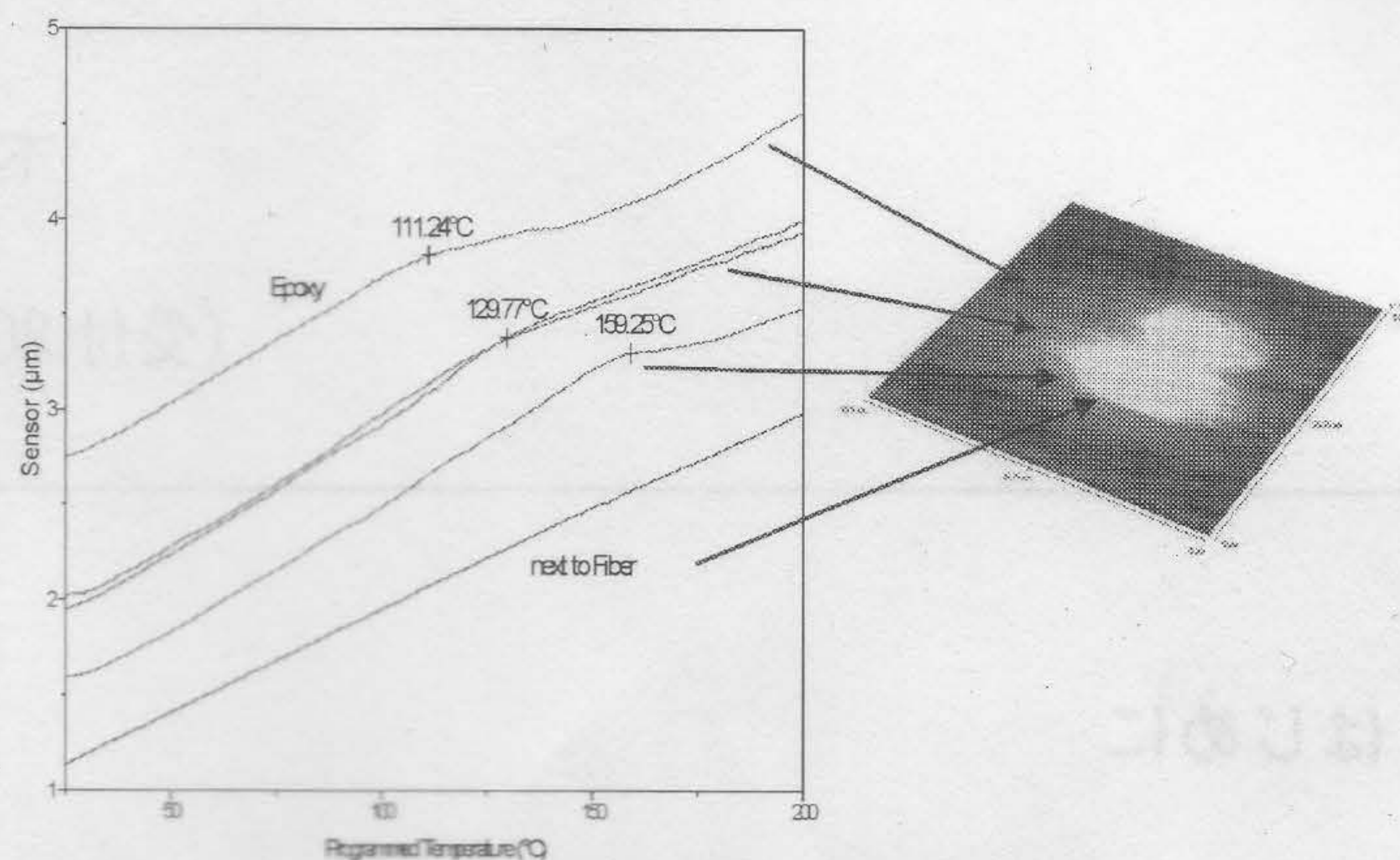


図11 エポキシ部ローカル熱分析

5.3 コピー用トナー1粒を測定

5~7ミクロン程度のコピー用トナーをエポキシで包埋し、その断面を切り出した状態で断面像観察とローカル熱分析を行った。トナー内の樹脂ワックスその他の分布が明瞭に検出できる。トナーの中央部が74°C、エッジ部が70°Cそしてその間部が60°Cである。

5.4 ガラスファイバー/エポキシコンポジット分析

エポキシで包埋されたガラスファイバーコンポジットの熱硬化状況を検出した結果を示す(図10)。ガラスファイバーから10ミクロン毎に離れたエポキシ部のガラス転移測定でガラスファイバーから離れるに従って転移温度が低温側にシフトしている。これは硬化度が均一でないことを示している(図11)。

5.5 マイクロファイバー断面の転移温度マッピング

ポリマーマイクロファイバーと樹脂の複合物断面の転移温度マッピング測定結果を示す(図12)。ファイバーの中央部より外側部の転移温度が高くなっている。これは複合物製造時の熱による影響で、ファイバー外側の結晶が内部より進んだためと推定できる(図13)。

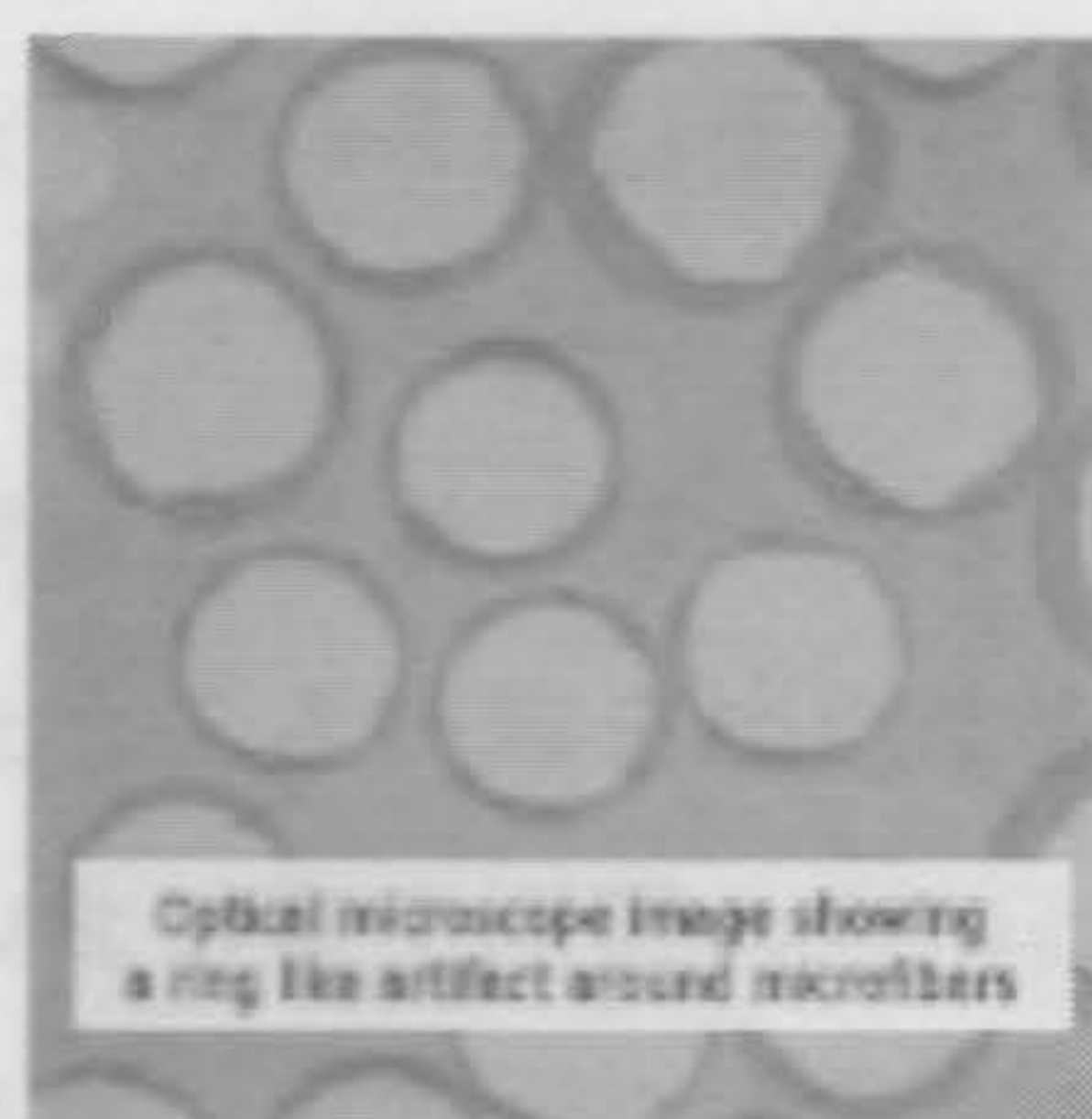


図12 樹脂中マイクロファイバー断面像

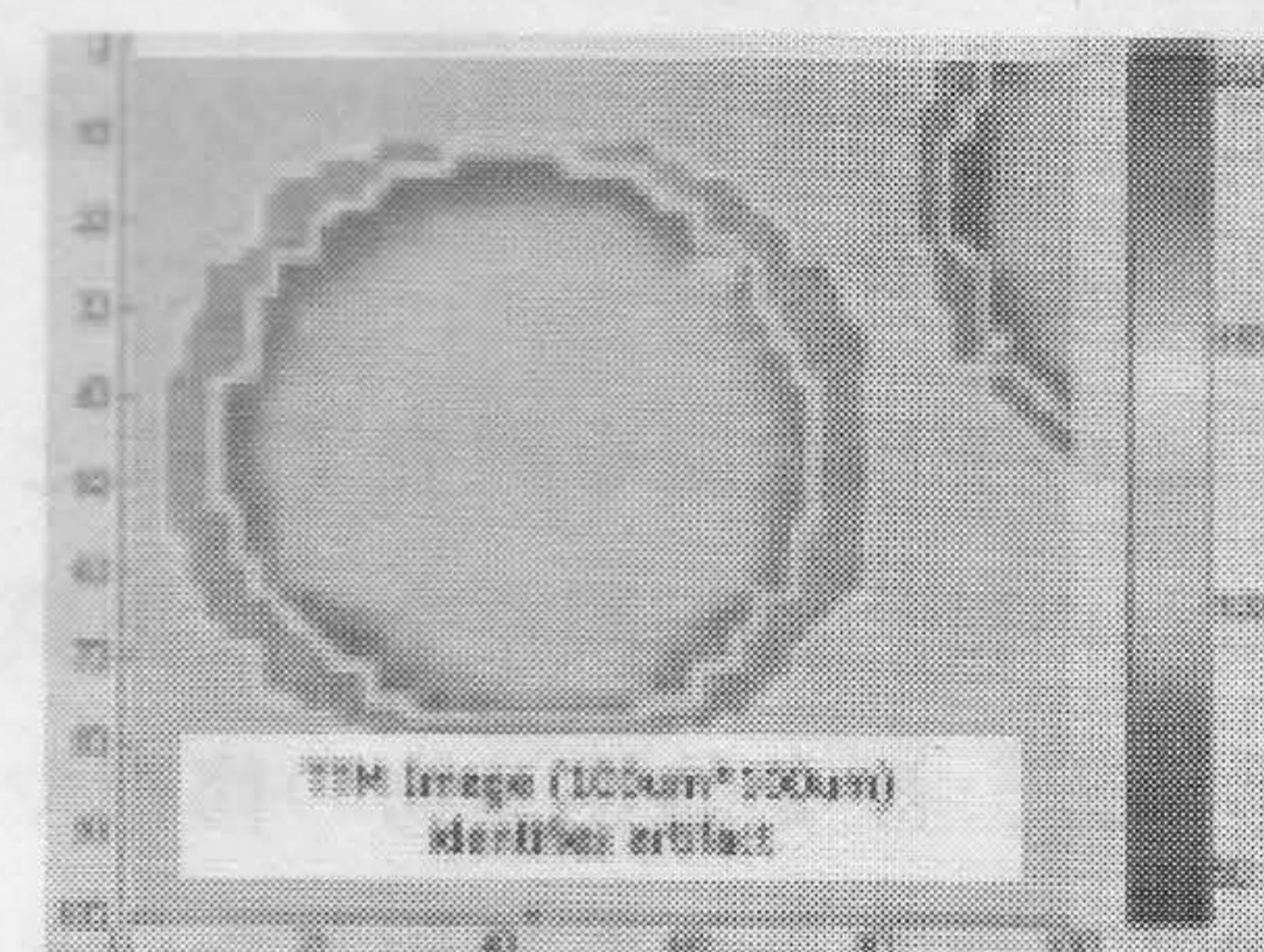


図13 転移温度マッピング

6. まとめ

本測定はプローブ技術と熱分析のコンビネーションによるものである。サーマルプローブは一般AFM(原子間力顕微鏡)に使用されているプローブと類似しており、空間分解能は高いため広範囲な材料の1ミクロン以下領域におけるローカル熱分析と表面転移マッピング評価に適応できる。特に、①ブレンドポリマー、②多層フィルム、③nm厚さフィルム、④フィッシュアイ、⑤ウェファー上薄膜、⑥マイクロコンポジット、⑦医薬品の評価に期待できる。

浦山憲雄：1977年米国デュポン社熱分析の市場調査開始。1991年デュポン社から独立しティー・エイ・インストルメント・ジャパン(株)を設立。デュポン熱分析の技術開発を継続。温度変更DSCやマイクロサーマルアナライザーの応用開発を手掛ける。2006年(株)日本サーマル・コンサルティングを設立し、ナノサーマルアナリシスをはじめ最先端熱分析技術開発を行っている。