

SPMによる高分子材料の微小部熱分析

金山 修二*

Micro Thermal Analysis of Polymer Materials Using Scanning Probe Microscopy

Shuuji KANAYAMA*

Abstract

Most of the conventional thermal analytical methods such as DSC and TMA encounter difficulties in the analysis of electronic materials under the ever-intensified trend of miniaturization and thinning. To overcome such difficulties, a micro thermal analysis is proposed that is an application of the Scanning Probe Microscopy technique. Local thermal analyses of polymer materials used in thermal-sensitive papers and photo-polymers were tried using the micro thermal analysis. As is shown in the paper, the usefulness of the method has been proved in the local and minute thermal analyses of polymer thin films.

1. はじめに

熱流束測定(DSC),熱機械測定(TMA)に代表される熱分析法は,素材や工業材料の物理特性,力学特性,熱特性を明らかにする上で欠かせない手法であり広く利用されているが,電子材料に代表されるようなサンプルの微細化,薄膜化が急速に進展し,従来の熱分析手法では解析が困難になってきている。近年になって,nmオーダーの分解能を持つ表面形状解析手法である原子間力顕微鏡(AFM)の原理を応用して,力学特性,熱特性を解析する試みが多方面でなされてきている。

今回,これらの中のひとつであるサーマルプローブを用いたマイクロ熱分析法を利用して,これを種々の系に適用し高分子の微小部熱分析の可能性を検討した。その結果,本手法により従来不可能であった高分子材料薄膜および局所,微小部の熱分析が可能となったことを,実験結果とともに報告する。

2. マイクロ熱分析法について

今回報告するマイクロ熱分析法はコンタクトモードAFMを応用したものであり,AFMプローブ(探針)の代わりにサーマルプローブを使用する。サーマルプローブは銀の鞘を持つ直径10 μm の白金-ロジウム抵抗体(抵抗値2~3 Wollaston Wire)をV字型に折り曲げたものであり,これが加熱ヒーター兼温度センサーと

して機能する。Fig. 1にサーマルプローブの模式図を示す。このプローブをサンプル表面に押し当て,制御しながら昇温加熱を行い,そのときの熱流束,プローブの変位を計測することにより,微小部の熱流束測定(DTA),針入特性(TMA)を,また,プローブ温度を一定に保つように制御しつつXYスキャンすることにより,熱伝導率のマッピングを得る。このように,マイクロ熱分析法はサンプルの表面形状,熱伝導率マッピング,局所TMA,局所DTA測定を行うことができる。

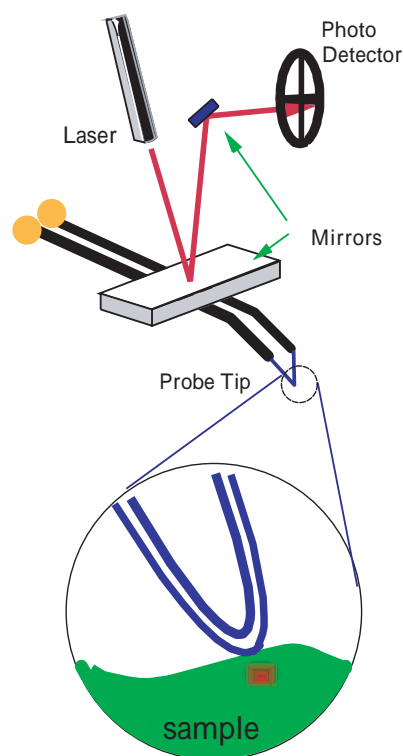


Fig. 1 Schematic representation of the thermal probe.

本誌投稿論文(受理2001年9月19日)

* 富士写真フイルム(株)富士宮研究所
〒418-8666 静岡県富士宮市中大里200

* Fujinomiya Research Laboratories
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

プローブ先端のZ変位はAFMで一般的に用いられる光てこ方式により求められ、nmオーダーの高さ分解能を有する。XYスキャンは100 μm^2 軸ピエゾスキャナで行う。本プローブでの空間分解能(XY分解能)は、Wollaston Wireの直径および曲率で決まり、サンプル表面の形状にもよるが、サブ μm 程度である。プローブ先端温度は融点が既知のサンプル、たとえば、ポリスチレン、ナイロン、ポリエチレンなどで校正が行われ、最小自乗法により抵抗値・温度換算から求められる。Fig. 2に抵抗値とポリエチレン(PE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)の T_m および室温から得た温度・プローブ抵抗の関係を示す。温度・チップ抵抗の間にはほぼ直線関係が得られる。この傾きはプローブごとに異なるため、プローブを交換するごとに再校正を行う。

測定温度範囲は標準で室温から500 $^{\circ}\text{C}$ であるが、冷却ステージを用いることにより-60 $^{\circ}\text{C}$ からの測定も可能である。

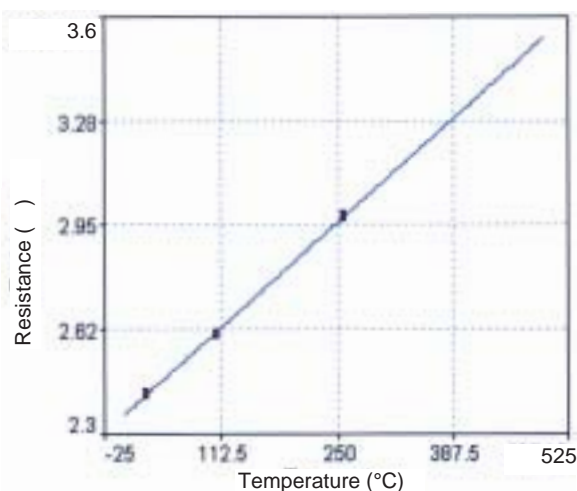


Fig. 2 Temperature calibration based on polymer melting.
110 $^{\circ}\text{C}$: PE, 260 $^{\circ}\text{C}$: PET, 25 $^{\circ}\text{C}$: room temperature.

昇温速度はプローブの熱容量が非常に小さいため、標準測定条件で300 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (5 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.), 最大1500 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (25 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.)と高速加熱測定が可能である。これにより、従来の手法では測定中に熱硬化が生じてしまうような系でも測定が可能となる。また、サンプル全体を加熱する従来の方式に比べ、対流の影響を受けにくい、温度ドリフトの影響が小さい、さらに、表面のみの加熱であるので表面近傍の熱特性変化が増幅される、言い換えれば下層の影響をほとんど受けずに測定ができるなどの利点を有する。

本原理はM.Reading, A.Hammicheらにより1996年開発され、1998年TA Instrumentsより上市された。

以下、筆者が本装置を用いて行った熱伝導率マッピング、マイクロTMA、マイクロDTAの高分子材料、工業材料への適用例、解析事例について紹介する。

3. 適用例

3.1 熱伝導率マッピング

はじめに、微小部熱特性解析手法の一つとして、熱伝

導率測定についての適用例を示す。

一般的に熱伝導率測定は、レーザーフラッシュ法、交流加熱法などが用いられるが、どちらも微小領域の測定に関しては、適用が困難である。それに対して、マイクロ熱分析法では、 μm オーダー領域の熱伝導率測定が可能であり、従来困難であった熱伝導率の局所およびマッピング解析が可能となる。測定原理はチップ抵抗値が常に一定になるように、すなわち温度が一定になるようにフィードバック電流を加え表面をXYスキャンし、このフィードバック電流値を取り込み、熱伝導率像に相当する画像を得る。この手法は熱伝導率測定DC法と呼ばれる。一方、チップに数KHzから数100KHzの温度変調(2~10 $^{\circ}\text{C}$)を加え、一定温度振幅を保つのに必要な変調電圧をマッピングすることも可能である。これはAC法と呼ばれる。AC法は熱拡散長の原理により、深さ方向の熱伝導率マッピングが可能と思われるが、今回検討不十分であるため、この点に関しては割愛する。

Fig. 3にAC法による各種サンプルでの変調電圧と熱伝導率(文献値)の関係を示す。広い熱伝導率範囲にわたって変調電圧値と熱伝導率の対数は良い相関が得られることがわかる。これを検量線として熱伝導率の絶対値を見積もることができる。

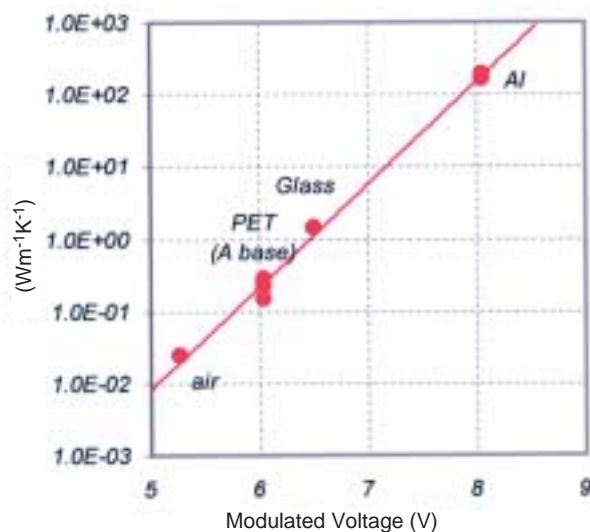


Fig. 3 Thermal conductivity (reference value) as a function of modulated voltage (AC method).

3.1.1 TAペーパー下塗り層(1 μm 厚)の熱伝導率測定

熱伝導率測定例としてTAペーパー(Thermo-Autochrome Paper)下塗り層について検討した。TAペーパーなどの感熱材料支持体の熱伝導率特性は、熱感度に直接影響を与える重要な物性である。従来の熱伝導率方法では、支持体上の1 μm 厚薄膜下塗り層の熱伝導率を直接求めることは困難であるため、重ね塗り、厚塗りにより50 μm 程度のモデル膜を作製、これを支持体から剥離、黒化処理後レーザーフラッシュ法により測定を行っていた。この手法では、厚みの不均一さ、塗布乾燥でのバラツキ、実系との乾燥過程の乖離などにより正確な値を求めることが困難であった。Fig. 4にマイクロ熱

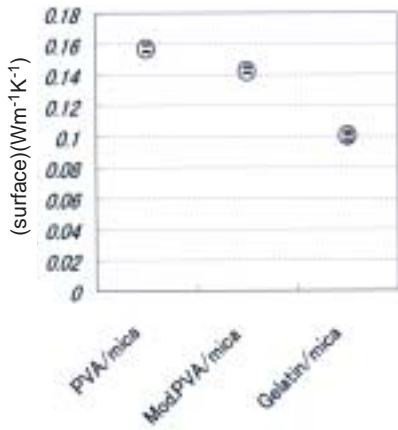


Fig. 4 Thermal conductivity of the sub-coating of TA paper.

分析法により測定した支持体(WP紙)上の異なる水溶性ポリマーを用いた1 μ m厚下塗り層(半製品)の熱伝導率を直接測定した結果を示す。熱伝導率の序列はポリビニルアルコール(PVA)/雲母 > 変性PVA/雲母 > ゼラチン/雲母であり、実際の熱感度特性(熱伝導率が高い下塗り層ほど低感度化)と良く一致した。このように、マイクロ熱分析法により高分子薄膜の熱伝導率を定量的に扱うことができることがわかった。

3.1.2 TAペーパー断面からの感材各層の熱伝導率マッピング

マイクロ熱分析法の高い面分解能を利用して、深さ方向の熱伝導率分布を断面から測定することを検討した。Fig. 5にTAペーパーの断面をウルトラマイクロトームで切削し、断面から測定したTAペーパー感材層の熱伝導率マッピングを示す。暗い部分は熱伝導率の低い領域、明るい部分は熱伝導率の高い領域を示す。一般的なAFMに比べXY分解能は低い、3 μ m程度の間隔層(Separation Layer)が識別できている。図より最下層のシアン発色層の熱伝導率が低いこと、中間層の熱伝導率が高いことなどが明瞭に観察され、発色層全体の熱特性を把握することができる。

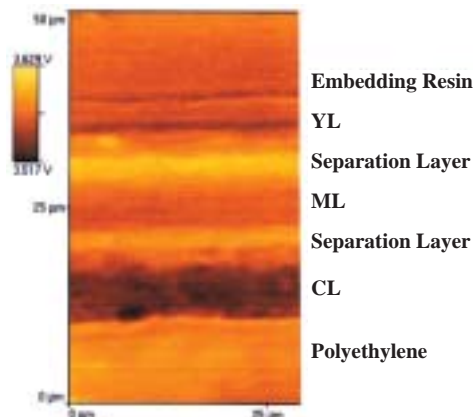


Fig. 5 Cross-sectional distribution of thermal conductivity of TA paper (AC method). The paper consists of, from top to bottom, protective layer (not detected), a yellow dye-forming layer (YL), a separation layer, a magenta dye-forming layer (ML), another separation layer, a cyan dye-forming layer (CL), a sub-coating layer (not detected) and a polyethylene-laminated base paper. Bright areas indicate high thermal conductivities, and dark areas low ones.

ただし、マイクロ熱分析法での熱伝導率測定は、他の熱伝導率測定手法と同様に、サンプルとチップの熱接触による影響を受けるため、チップの曲率半径以下の凹凸を持つサンプルに関しては測定、解釈には注意が必要である。

3.2 マイクロTMA(熱機械測定)

表面形状、熱伝導率マッピングを行い、マッピング画像の任意のポイントにプローブを移動し、一定荷重でサンプル表面にチップを押し当てる。その後、温度スキャンによるチップの変位を計測することにより、マイクロ領域の針入特性を高いZ分解能で評価することができる。Fig. 6にガラス基板上のポリスチレン(PS)/ポリメチルメタクリレート(PMMA)ブレンド膜(0.8 μ m厚)の凹凸像を、さらに、海部、島部の任意の場所をねらったマイクロTMA特性を示す(Fig. 7)。PS, PMMAのガラス転移温度の差が明瞭に検出されていることがわかり、さらにその再現性も高い。一成分膜の測定結果から、海部がPS、島部がPMMAであることがわかる。

実系への適用例として、ここでは表面からの解析、断面からの深さ方向の測定例として、光架橋ポリマーの架橋度解析、TAペーパー各層の軟化特性および保護層軟化特性、架橋度について検討した例について報告する。

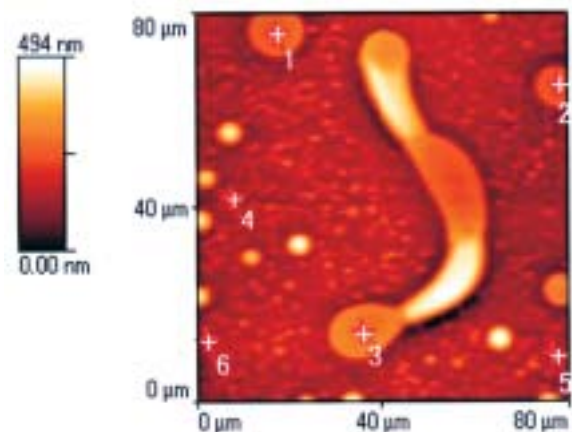


Fig. 6 PS/PMMA blend Film (thickness : 1 μ m). Points 1, 2, and 3 : domains (bright), 4, 5, and 6 : matrix (dark).

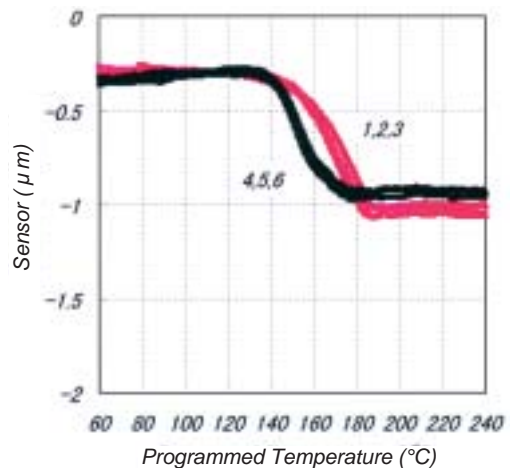


Fig. 7 Micro TMA of PS/PMMA blend Film (thickness : 1 μ m). Points 1 to 6 correspond to those in Fig. 6.

3.2.1 光硬化ポリマー薄膜の軟化特性

表面からの解析例として、Fig. 8 にガラス基板上 $2\mu\text{m}$ 厚フォトポリマー色材膜の処方と、露光量、架橋度の関係をマイクロ熱分析法により解析した例を示す。3種の処方とも露光量 log に対して 220°C (ポストバーク温度に相当)での針入量は直線的に変化することがわかる。また、処方により硬さの露光量依存性(傾き)も異なることが明らかとなった。これは、処方による顔料/バインダー比、開始剤量の違いに起因すると考えられる。

一般的に、光架橋ポリマー薄膜の熱機械測定は、測定中の熱重合により測定が難しいが、今回得た結果のようにマイクロ熱分析法は高いZ分解能、および高速昇温により比較的容易に熱特性評価が可能である。

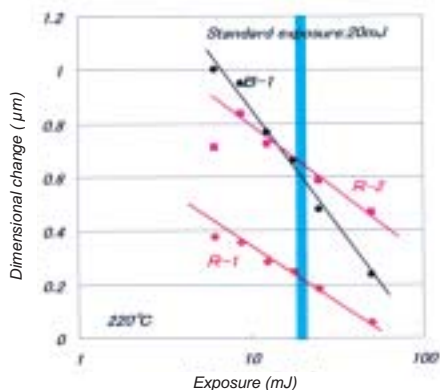


Fig. 8 Probe displacement at 220°C as a function of exposure energy to photo polymers.

3.2.2 光架橋ポリマーの厚み方向架橋分布

フォトポリマー材料の深さ方向の架橋密度分布は、その現像性、基板密着性、現像後のエッジ形状などを支配する重要な因子であるが、解析の困難さからこれまで解析がなされていなかった。今回、PETベース上の $40\mu\text{m}$ 厚ドライフォトレジスト膜を 80mJ で露光したサンプルを用い、これを凍結割断し断面から深さ方向にマイクロTMA測定を行った。結果を Fig. 9 に示す。

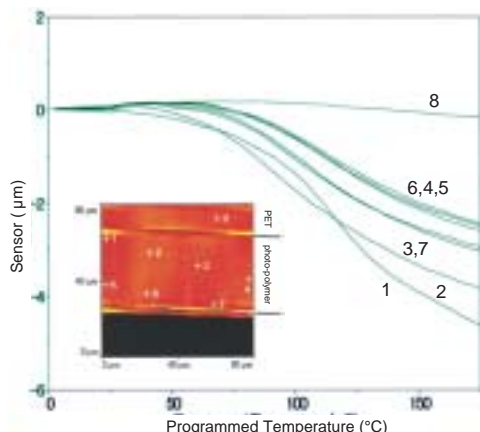


Fig. 9 Micro TMA of a dry photoresist film. Measured in the cross-section.

これら針入特性より、このサンプルは厚み方向に軟化特性分布が存在することが明らかになった。すなわち、表面からの深さにより架橋度が異なることが示唆され

た。針入曲線から求めた 150°C での針入量と露光表面からの深さの関係を Fig. 10 に示す。これより、レジスト膜の内部が最も架橋が進行していることがわかる。これは表面近傍側では酸素による重合阻害の影響、裏面側では開始剤光学濃度による露光エネルギーの低下により図のような架橋度分布が発生すると考えられる。

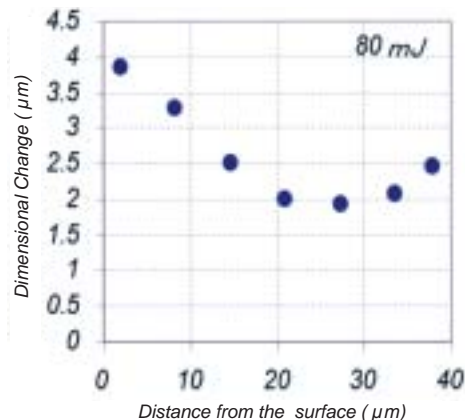


Fig. 10 Depth profile of dimensional change in the surface-exposed dry photoresist film.

3.2.3 TA ペーパー保護層の軟化特性

感熱紙保護層は、サーマルヘッドと直接接触することからその熱特性はヘッドとの摩擦、表面変形などに関わる重要な物性である。しかしながら、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚みしか持たないこと、下層に柔らかい層が存在することから実系そのままで熱特性解析はこれまで困難であった。しかしながら、マイクロ熱分析法はZ分解能が高いこと、チップ先端のみを加熱することから下層の影響をほとんど受けず、保護層のみの熱特性が容易に得られることにより、本解析に特に威力を発揮すると予想される。

Fig. 11 に TA ペーパー保護層処方による印画障害(画像欠陥をもたらす保護層の傷)発生頻度とマイクロ熱分析法により求めた 200°C での針入量の関係を示す。両者の間には良い相関が見られ、故障発生頻度は膜の高温硬さが支配的であることが明らかになった。さらに、同じ硬さでも、顔料による疑似架橋と硬膜剤による化学的な架橋では、これら印画障害改良に対する効果が異なることが本手法によりわかってきた。

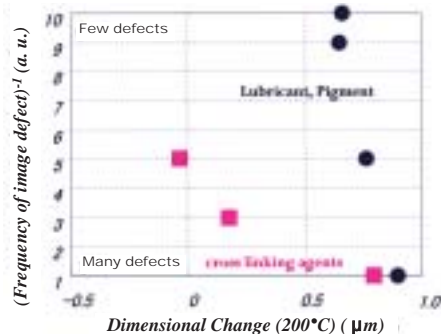


Fig. 11 Probe displacement at 200°C versus the image defect frequency of the protective layer. The defects result from damaging with thermal heads. Measured from the surface.

3.2.4 多層感熱紙(TAペーパー)断面からのマイクロ熱分析

断面からの測定例として, Fig. 5で測定したTAペーパー発色層の熱伝導率マッピングをもとに各層のマイクロTMA測定を行った結果を示す(Fig. 12)。発色層の軟化特性は,イエロー層(YL),マゼンタ層(ML),シアン層(CL)の序列で硬くなっており,中間層(Separation Layer)は200°Cまではほとんど変形しない特性を示した。これらの挙動は,それぞれの発色層に使用しているフェノール系増感剤が,ゼラチンバインダーを可塑化する度合いが異なっていることに起因すると考えられる。

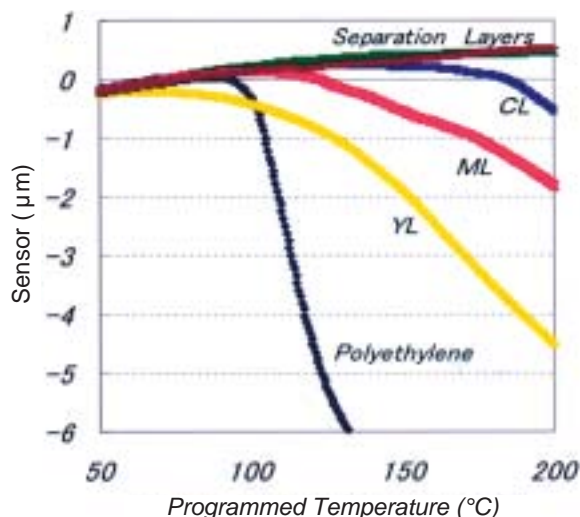


Fig. 12 Micro TMA curves of unit layers composing TA paper obtained at the cross-section (See Fig. 5).

Fig. 13にモデル発色層(10~20μm厚,硬膜剤なし,単層)の動的粘弾性測定結果を比較データとして示す。各層の軟化挙動の序列は両者で対応が見られるが,モデル発色層のYL,MLは室温程度からすでに軟化する傾向が見られる。この差は,モデル膜は硬膜剤が入っていない(モデル膜では硬膜剤添加が困難なため)こと,および加える応力が異なる(マイクロ熱分析法は著しく小さい)ためと考えられる。

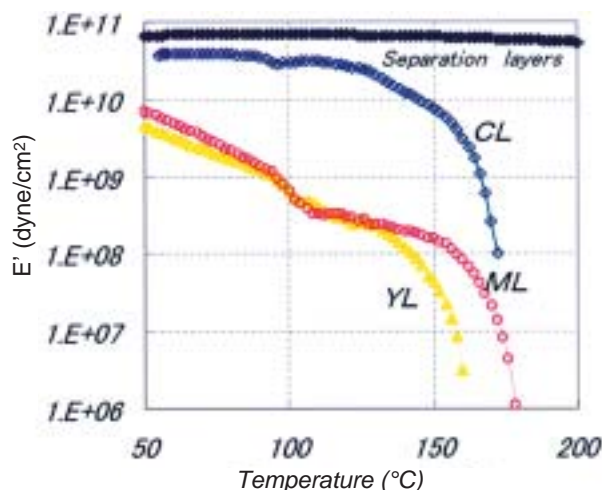


Fig. 13 Dynamic mechanical analysis of unit layers composing TA paper with use of monolayer model samples. Each sample was 10 to 20 μm thick and free of the cross-linking agent.

このようにマイクロTMA法は,商品形態そのままでの解析,深さ方向分析が可能であり,従来の熱測定法では不可能であった解析が可能である。このことはすなわち,塗布乾燥条件といった工程での差の解析にも適用可能であるといえよう。

3.3 マイクロDTA(熱流束測定)

最後に熱流束測定について述べる。2つのサーマルプローブのうち,1つをサンプル表面に,もう一つをリファレンスとして空气中に保ち,同時に昇温加熱し,その温度差を読みとることにより,サンプル表面近傍のDTA曲線が得られる。その適用例を次に示す。

3.3.1 ポリエチレンナフタレート(PEN)ベースの結晶融解特性

熱流束測定への適用例として,APSフィルムベースに使用されるポリエチレンナフタレート(PEN)ベースの延伸倍率による結晶融解挙動変化の解析を検討した例を示す。延伸ベースの結晶融解挙動は,その結晶状態,配向状態を反映しており,引き裂き強度など実性能を予測する上で重要な因子の一つである。

Fig. 14に,一方向に4.5倍延伸したベースをさらに垂直方向に1倍,1.5倍,2.5倍延伸し,180°Cでアニールした2軸延伸ベースの表面から600°C/min.の昇温速度でマイクロDTA測定を試み,PENベースの結晶融解挙動の比較を行った結果を示す(n=3)。

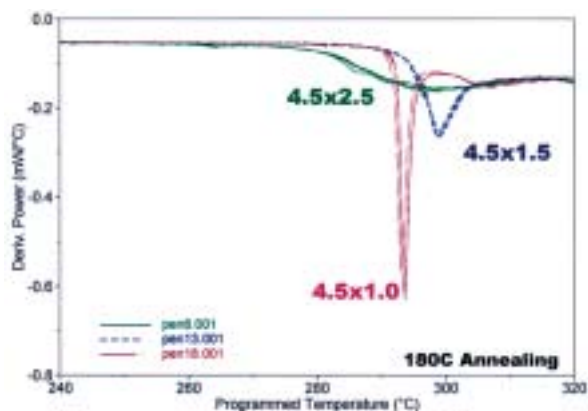


Fig. 14 Micro DTA curves of PEN films with a heating rate of 600 K/min. Measured from the surface.

Fig. 15に,コンベンショナルDSC(熱流束DSC)の結果も併せて示す。マイクロ熱分析法を用いた延伸倍率による融解特性挙動変化は,コンベンショナルDSCに比べ著しく大きい(挙動はよく似ている)。この理由のひとつとして,マイクロ熱分析法の昇温速度が600°C/min.とコンベンショナルDSCに比べ2桁ほど速いため,融解過程での再組織化の影響が小さく,本来の結晶構造を反映した特性を表しているためと考えられる。この現象は,十時らがダイナミックDSCや構造固定化法を用い,PETベースで見いだした現象と対応する。すなわち,延伸倍率が高いほど,不完全結晶の割合が高いことを示唆する。もうひとつの考えとして,表面近傍の

結晶状態（マイクロ熱分析法で観測しているものは表面近傍の結晶状態であるため）は、コンベンショナルDSCで観測されるバルクの結晶状態とは異なるためとも考えられる。

しかしながら、マイクロ熱分析法でのDTA測定は、昇温過程での熱接触の変化、温度勾配の影響など不確定な要素が多く、熱伝導率測定やTMA測定以上にその結果の解釈には注意する必要がある。

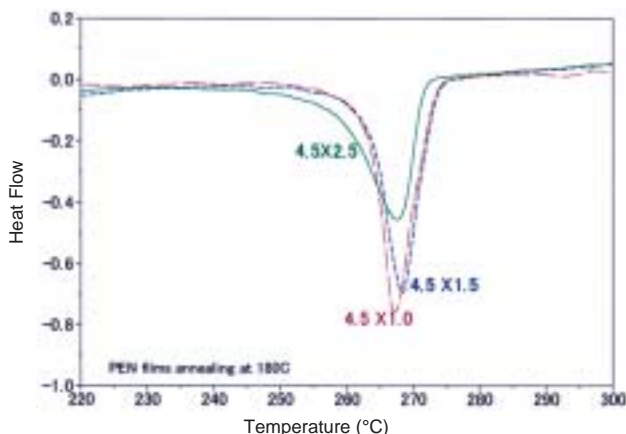


Fig. 15 Conventional DSC curves of PEN films. The samples are the same as in Fig. 14.

4. おわりに

今回報告したマイクロ熱分析法は、形状、熱伝導率、熱機械測定(TMA)、熱流束測定(DTA)といった複合情報をミクロン領域で解析可能であり、従来測定が困難もしくは不可能であった薄膜、多層塗布品、商品形態そのままでの解析を可能とする強力なツールである。今回これら利点を生かした測定例としてTAペーパー、フォトポリマー感材、PENベースといった、当社製品の解析例について報告し、その有用性を確認した。

しかしながら、本手法は開発されてから日が浅く、技術的な問題点も明らかになっていない。これは従来の

熱分析法と異なり、サンプルの温度分布、熱伝導率、空気への熱の拡散などが無視できないほど大きいことによる。そのため、得られたデータの分子論的な解釈は今のところ困難であるといえる。このような不確定要素も多いが、上述したような本手法でしか解析し得ない情報を得ることが可能であること、測定時間が非常に短く作業効率が高いといった利点があり、今回紹介した解析以外にも、マイクロ熱分析法は種々の問題解決、品質、工程管理に役立っている。今後、より多くのデータを集め、これら不明確な点を明らかにすること、さらに他の解析手法とも組み合わせ、より総合的なマイクロ材料物性解析を行っていきたい。

参考文献

- 1) H. M. Pollock ; A. Hammiche. J. Physics D : Appl. Phys. 34, R23-R53 (2001).
- 2) A. Hammiche et al. US Patent 6,200,022 B1.
- 3) 田中敬二, 高原淳, 梶山千里. 高分子論文集 53, 582-591 (1996).
- 4) G. Mills ; H. Zhou ; A. Midha ; L. Donaldson ; J.M.R. Weaver. Appl. Phys. Lett. 72, 2900-2902 (1998).
- 5) Jon A. Hammerschmidt ; Bahram Moasser ; Wayne L. Gladfelter. Macromol. 29, 8996-8998 (1996).
- 6) David S. Fryer ; Paul F. Nealey ; Juan J. Pablo. Macromol. 33, 6439-6447 (2000).
- 7) F. Oulevey ; N.A. Burnham ; G. Gremaud ; A.J. Kulik ; H. M. Pollock ; A. Hammiche. Polymer 41, 3087-3092 (2000).
- 8) 十時稔. 新高分子実験学 ; 高分子の物性 () 高分子学会編, p.82.
- 9) D. M. Price ; M. Reading ; T. j. Lever J. Therm. Anal. Cal. 56, 673-679 (1999).

(本報告中にある“Thermo-Autochrome”は富士写真フイルム(株)の商標です。)