

高聚物薄膜表面堆起结构的变温原子力显微术研究

王晓平^{1,2)} 石勤伟²⁾

¹⁾中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

²⁾中国科学技术大学结构分析开放实验室,合肥 230026)

(2002 年 5 月 26 日收到,2002 年 7 月 4 日收到修改稿)

利用原子力显微镜研究了不同温度(室温至 58℃)及扫描速率(1—20 μm/s)对高聚物 PtBuA 薄膜(厚度为 133nm)表面上形成的突起结构和周期状堆起结构的影响.发现较快的扫描速率或较低的温度易产生随机的团状突起,较慢的扫描速率或较高的温度则易形成周期状突起结构(周期宽度约为 100nm),且温度和扫描速率对周期状堆起结构的影响定性满足高聚物的时温等效关系.此外,当温度低于高聚物的玻璃化转变温度 T_g 时,表面粗糙度随扫描次数的增加而增加,高于 T_g 时,表面粗糙度基本不变.实验表明堆起结构的形成需要高聚物有较大的模量、较小的粘附力和较弱的分子弛豫能力,因此该类结构主要在玻璃态才能形成.

关键词:高聚物,原子力显微术,纳米技术

PACC:6140K,6116P,8160J

1. 引言

扫描探针显微术(SPM)自发明以来在表面形貌观测、纳米加工等方面取得了巨大的成就^[1-4].SPM 中的原子力显微镜(AFM)即可研究材料的粘附力和摩擦力等力学特性,也可用来研究材料表面在探针作用下其形貌的改变^[5].近来有许多工作报道了 AFM 在扫描非晶高聚物时,样品表面会形成周期状堆起(bundle pattern)结构,这些周期结构大多垂直于针尖的扫描方向.例如,Leung 等人最先发现在室温下用 AFM 观察非晶聚苯乙烯(玻璃化转变温度 T_g 约为 100℃)薄膜时,高聚物表面有纳米尺度的周期状图形的形成,并将之归因为针尖和高聚物分子的相互作用^[6];后来,Meyers 等人进一步用 AFM 详细研究了不同分子量的非晶聚苯乙烯薄膜,也观察到类似的周期结构,并认为这类结构的形成说明了聚苯乙烯表面在室温时已不是玻璃态而可能处于类橡胶态(rubber-like state)^[7].

除了上述简单扫描形成的周期结构外,人们还研究了扫描时不同的作用参量对该种结构的影响.例如,Jing 等人研究聚脂薄膜(T_g 约为 70℃)时发现,相比于晶态的高聚物,这类周期状堆起结构在非晶态高聚物中更易形成,且堆起结构的平均周期宽度随正压力的增大而增大^[8];Elkaakour 等人研究了

高聚物 polyacetylene (T_g 约为 120℃)中堆起结构随扫描速度及针尖压力的变化,发现平均周期宽度随扫描速度先减小后趋于饱和^[9];Peng 等人研究了聚甲基丙烯酸甲酯(T_g 约为 110℃)薄膜形貌的空间立构效应,发现起始时高聚物表面出现椭圆状颗粒而非堆起状周期结构^[10];对于高聚物聚碳酸酯薄膜,研究发现堆起结构的体积变大,对应的模量减小且堆起结构中存在微孔和裂纹^[11,12];Iwata 等人从实验上证实高聚物薄膜的表面弹性会随堆起结构的形成有所减弱^[13].

从以上的报道可以看出:当 AFM 针尖接触并扫描非晶高聚物薄膜时,其表面总是或多或少出现有序的(如堆起结构)或无序的(如椭圆颗粒状)结构,然而大多数的研究工作都局限在表面结构的图形结构特点而非该类结构形成的机理、过程及前提.更重要的是,上述工作都是在远低于各高聚物材料的玻璃化转变温度下进行的,因此便推测^[7]玻璃态非晶高聚物薄膜的表面是否真的处在玻璃态?这个问题的另一说法是:是否只有足够软的表面,如橡胶态,才能形成这种堆起结构?

针对上述问题,本文将着重研究软的非晶态高聚物是否是堆起结构形成的必要条件,特别是这类结构的形成和玻璃化转变之间有无联系?为此,我们利用变温的 AFM 对高聚物薄膜 PtBuA(T_g 约为 50℃)从室温(20℃)到 58℃进行了扫描观察,结果发

现.如果针尖和高聚物分子间有足够的相互作用,在低温下可以形成随机的团状(bump-like)或周期状堆起(bundle-like)结构;但在高温情况下(对应于玻璃态向橡胶态的转变),由于高聚物弹性模量急剧下降,堆起结构反而难以形成.

2. 实 验

选择 T_g 适合的高聚物材料 PtBuA (polytert-butyl acrylate) $M_w = 148K$ Daltons, $M_w/M_n = 17$ (其中 M_w 和 M_n 分别为高分子的重均和数均分子量)作为研究对象,由差热分析方法(仪器为 Setaram DSC92)用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率在干燥的氮气氛中测得 PtBuA 体材料的 T_g 约为 50°C .采用甩胶法(转速为 $6000\text{r}/\text{min}$,甲苯为溶剂,溶液的重量百分比为 2%) 在清洁的硅衬底上制备厚度为 133nm 的薄膜(由椭偏仪测量),然后在 20 至 58°C 的温度范围内(由帕耳帖元件加热,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$),利用 AFM 对其进行表面形貌观测. AFM 装置主要包括自制的扫描探头和外加的控制单元(RHK technology, MI, USA). 针尖(Park 公司制造)的标称半径约为 50nm ,悬臂的力常数为 $0.5\text{N}/\text{m}$.实验是在湿度低于 6% 的干燥箱中进行,以尽量减小样品表面水膜的毛细力对测量的影响.由力-位移曲线确定扫描时外加压力为 10nN .扫描范围固定在 $1\mu\text{m}$.本文采用表面高度的均方根(RMS)表示薄膜的表面粗糙度.为避免扫描图形边缘的明显突起对粗糙度分析的影响,粗糙度在 $0.8\mu\text{m} \times 0.8\mu\text{m}$ 的范围内计算(利用 RHK 公司的 SPM32 软件计算获得).

3. 实验结果

首先在不同温度下固定外力和扫描速度,对样品的同一表面区域进行反复扫描,以观察扫描过程中针尖对高聚物薄膜作用的累积效应.图 1 示出扫描速度为 $20\mu\text{m}/\text{s}$,样品温度为 30°C 时不同扫描次数对表面形貌的影响.由图 1 可见,第一次扫描后样品的表面相当平整(粗糙度约为 0.2nm),但表面上还有一些不均匀分布的团状突起(图 1(a)).随扫描次数的增加,团状突起的尺寸逐渐增大,表面也越加粗糙.比较图 1(c)(扫描 5 次)与(d)(扫描 10 次),看不出有太明显的表面形貌的变化,只是粗糙度从 0.6 增加到 1.2nm .室温情况下的观察结果与 30°C 相近.

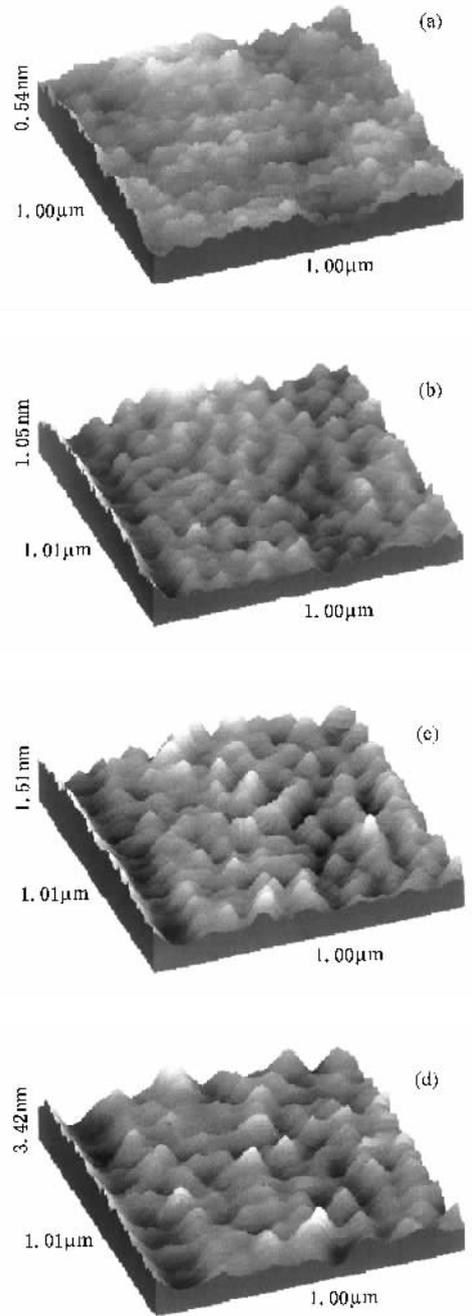


图 1 不同扫描次数对表面形貌的影响 (a)为一次扫描 (b)为三次扫描 (c)为五次扫描 (d)为十次扫描.扫描速度为 $20\mu\text{m}/\text{s}$,样品温度为 30°C ,扫描外力为 10nN

固定针尖作用力,还观察了薄膜形貌随扫描速率从 1 增大到 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 时的相应变化.图 2 示出样品在 40°C 时的结果.从图 2 可见:虽然 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 时周期状堆起结构不太明显(图 2(a)),但较低的扫描速率时,则非常明显(图 2(c)和(d)).另外,图 2(c)和(d)的两端均有较大的堆起,这可能与针尖在样品表面

的往复扫描有关. 由图还可看出周期结构的平均宽度随扫描速率的减小而增大, 例如从 $5\mu\text{m/s}$ 的约 100nm 增大到 $1\mu\text{m/s}$ 的约 110nm , 这与有关报道的结果一致^[9]. 45°C 时的扫描结果与 40°C 时的相似, 但当薄膜处于 30°C 时, 表面则多为随机分布的团状堆起.

期状堆起结构(图 3(a)和(b));而当速率进一步降低时, 除了扫描区域两端由于针尖对高聚物的积累扫描造成的堆起外, 周期结构消失, 区域的中心相当平整(图 3(c)).

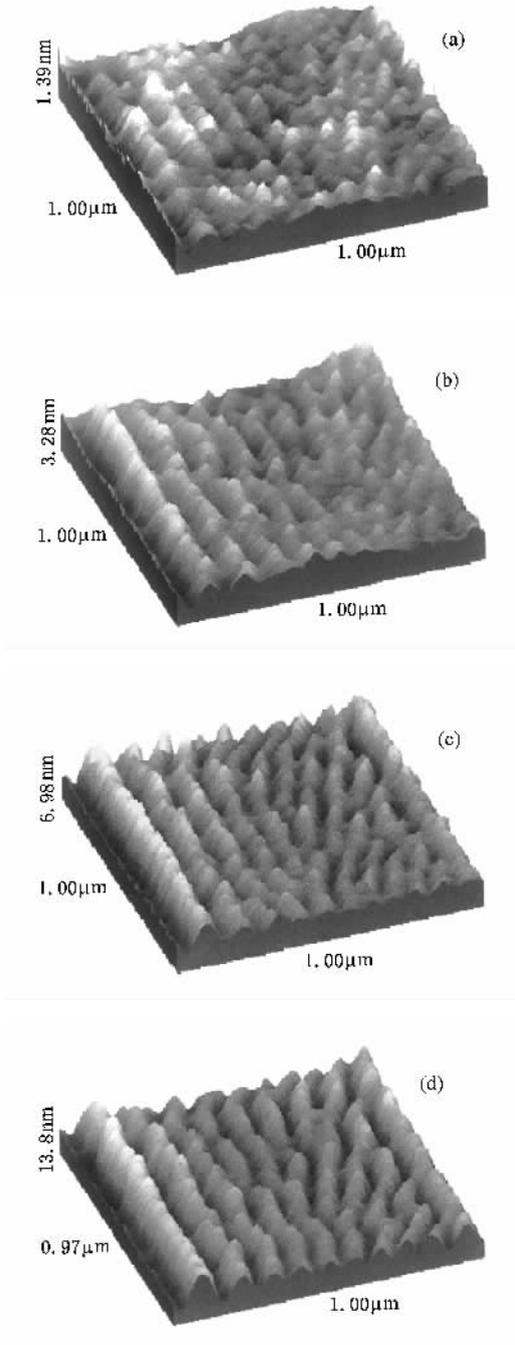


图 2 样品温度为 40°C 时, 不同扫描速率对表面形貌的影响 (a) 为 $10\mu\text{m/s}$ (b) 为 $5\mu\text{m/s}$ (c) 为 $2\mu\text{m/s}$ (d) 为 $1\mu\text{m/s}$, 扫描外力为 10nN

图 3 示出样品处于 58°C ($> T_g$) 时的扫描结果, 可以发现在较高的扫描速率下, 表面存在较弱的周

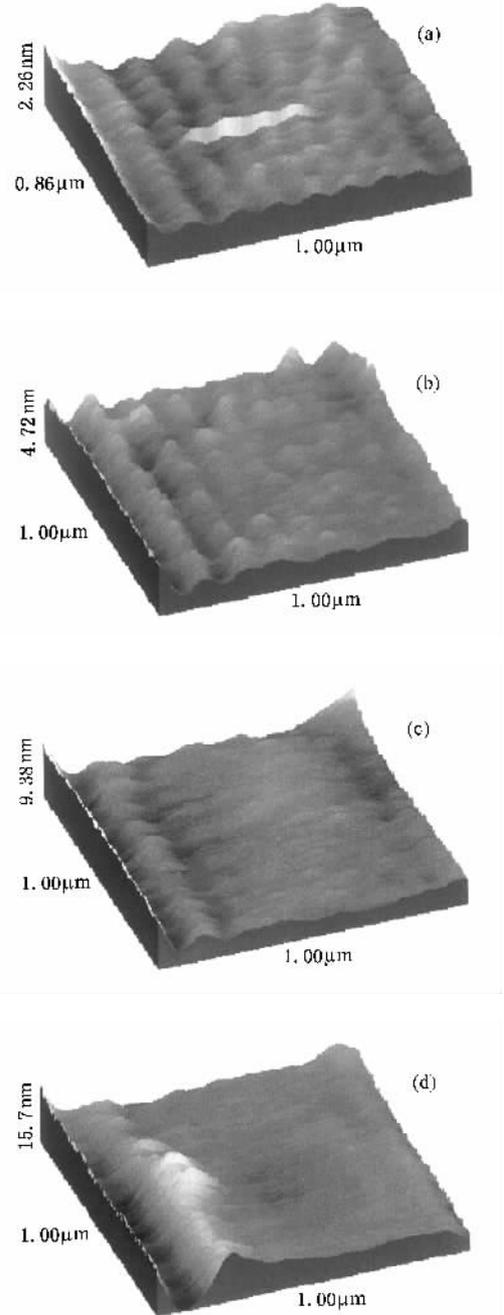


图 3 样品温度为 58°C 时, 不同扫描速率对表面形貌的影响. 各图扫描速率及扫描外力同图 2

图 4 示出扫描速率保持在 $1\mu\text{m/s}$ 时, 样品温度对薄膜形貌的影响. 由图 4 可见: 室温一次扫描后 (高聚物处于玻璃态) 表面主要由堆起、团状结构混合构成(图 4(a)); 40°C (图 4(b)) 和 50°C (图 4(c)) 时

则出现了明显的周期状堆起结构,对应的平均周期宽度从 110 增大到 125nm;55℃时薄膜表面除了一个很大的突起外,整个区域显得相当平整,并不形成周期结构(图 4(d)).另外,实验中还发现:不同于较低温度的情况,高温扫描时高聚物薄膜表面易发生磨损,导致整个薄膜表面出现很严重的扭曲.

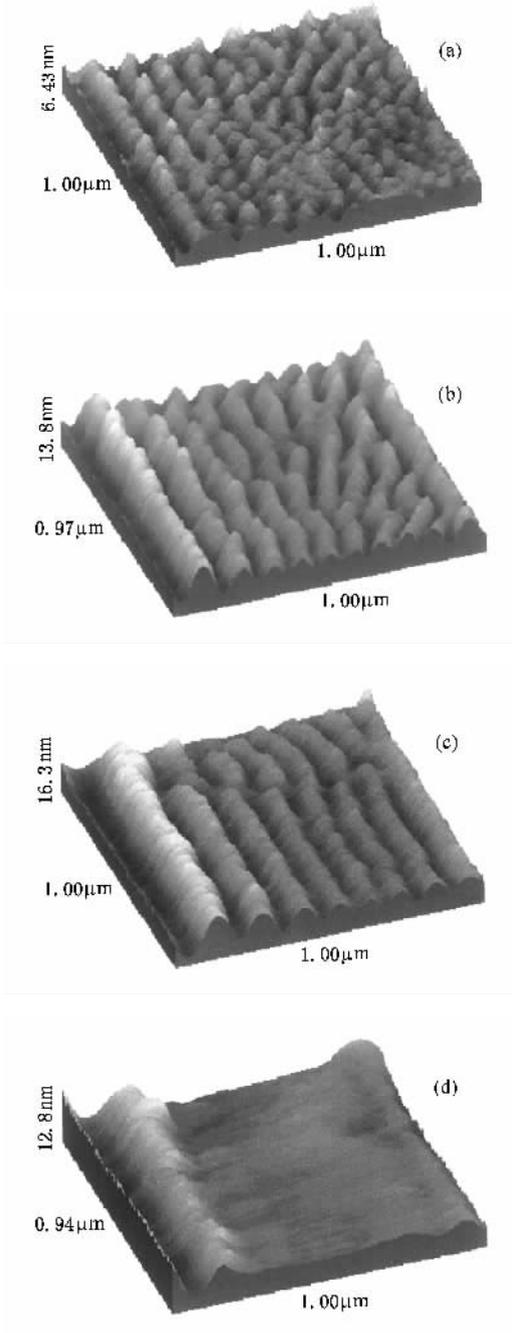


图 4 扫描速率为 $1\mu\text{m/s}$ 时,温度对表面形貌的影响 (a)为 20℃ (b)为 40℃ (c)为 50℃ (d)为 55℃.扫描外力为 10nN

比较图 3(d)与图 4(d)可以发现两者很相似,只是在更高的温度扫描时,薄膜更易磨损.此外,虽然

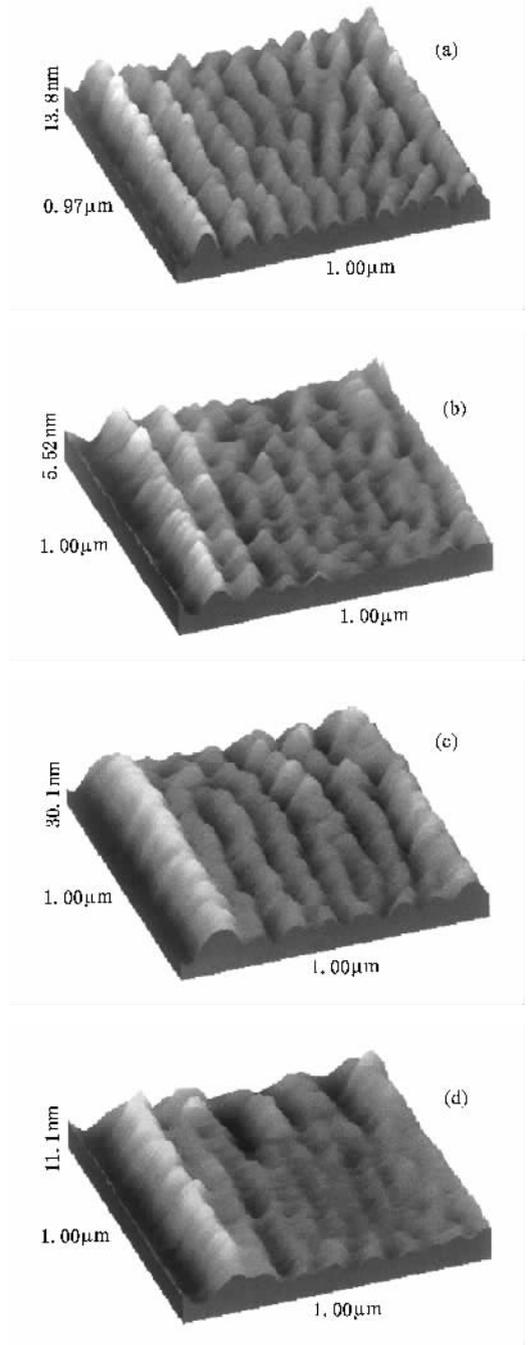


图 5 扫描速率和温度的等效性 (a)为 40℃, $1\mu\text{m/s}$, 一次扫描 (b)为 45℃, $5\mu\text{m/s}$, 一次扫描 (c)为 40℃, $1\mu\text{m/s}$, 5 次扫描 (d)为 45℃, $5\mu\text{m/s}$, 5 次扫描.扫描外力为 10nN

58℃时用 $2\mu\text{m/s}$ 的扫描速率不能形成周期状堆起结构(图 3(c)),但在 $20\mu\text{m/s}$ 时形成的周期状堆起结构的平均宽度与在 50℃时用 $1\mu\text{m/s}$ 扫描的结果相近(图 4(c)),但 58℃时的堆起结构高度比 50℃时的略小.这一现象源于高聚物黏弹性所遵循的时间-温度等效原理^[14,15],即提高扫描速率(频率)和降低扫描

温度对高聚物黏弹性的影响是等价的. 据此可以推测 58℃ 时用 20 μm/s 扫描的效果相当于在 50℃ 时用 1 μm/s 扫描.

这种扫描条件的等效性还可以在其他温度和扫描速率时, 通过观察薄膜形貌的改变得到证实, 如图 5 所示. 比较图 5(a) 和 (b) 可以发现: 在 40℃ 时用 1 μm/s 扫描一次后的结果与在 45℃ 时用 5 μm/s 扫描一次后的很相似. 甚至在多次扫描后, 这种等效性依然可以从形貌的结果中体现出来, 例如图 5(c) 和 (d) 就是分别在同一位置重复扫描 5 次后的形貌结果.

4. 讨 论

假设制备的 PtBuA 薄膜中高分子是处在平衡态构形, 则大多数高分子链会形成团状形态^[16], 且团形的均方根半径可按下式估算^[8]:

$$r_w = \sqrt{0.096 \times 10^{-20} (M_w \times 10^3)^{0.98}} \\ \approx 10.6 \text{ nm} (M_w \approx 148k).$$

因为 r_w 明显小于高聚物薄膜的厚度 (133 nm), 所以样品中的界面效应可以忽略. 这样, 高聚物薄膜表面可以看成是由许多团状小球构成. 图 1 中得到团状突起的平均直径约为 100 nm, 因此可以推得每个团状突起约包含了几百个高聚物分子.

实验中观察到的高聚物团状突起及周期结构随扫描次数的增加逐渐形成, 并越加明显. 我们将这一现象归因于针尖与高聚物分子的相互作用. 可能的机制是: 当高聚物处于玻璃态时, 由于高聚物分子的弛豫作用很弱, 且针尖的扫描速度很快, 所以针尖逐次扫描时对高聚物分子作用造成的形变可以不断保留下来, 即形变表现为随扫描次数的增加而逐渐积累. 最后许多高聚物分子聚合在一起形成团状突起. 显然, 这种突起的形成是在针尖的外力作用下完成的. 此时的高聚物分子不是处于平衡态, 而很可能处于亚稳态. 如果去除外力作用, 这种亚稳态在一定条件下可以向稳态转变^[8].

图 4 的结果显示了当扫描速率为 1 μm/s 时, 堆起结构只能在样品温度低于 55℃ 才可形成. 而对 PtBuA 薄膜粘附力和摩擦力的研究表明, 在此条件下, 薄膜在 55℃ 附近会发生从玻璃态到橡胶态的转变^[17-19]. 因此, 结合以上观察结果, 有理由认为周期状堆起结构可能只在玻璃态时才能形成, 且高聚物的黏弹性, 特别是它的杨氏模量, 在这种结构的形成

过程中起了很重要的作用. 需要指出的是: 突起或周期结构的形成会影响高聚物分子的空间构形, 进而影响高聚物的黏弹性. 因此, 尽管扫描速率或样品温度保持不变, 高聚物的粘弹性也会随扫描次数的增加而改变^[12, 13].

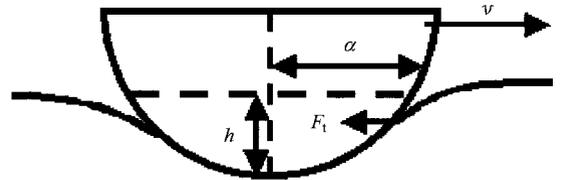


图 6 针尖在高聚物薄膜扫描时的示意图

众所周知, 高聚物的粘弹性在高聚物从玻璃态转变到橡胶态时将发生急剧的变化. 从上述的实验结果中可以看出: 高聚物薄膜表面周期状堆起结构的形成主要是由针尖和高分子的相互作用决定的. 当针尖在高聚物薄膜表面扫描时, 高分子被针尖推动, 并聚集在针尖的前部产生一形变, 此形变储存的弹性能会产生一个切向(横向)反作用力 F_t 在针尖上(如图 6 所示), 该横向力可以表示为^[9, 20]:

$$F_t \propto Eah\Delta, \quad (1)$$

其中 E , a 和 h 分别为高聚物的杨氏模量、针尖和薄膜间的接触面半径及针尖进入高聚物薄膜的深度, Δ 为针尖的作用力引起的高聚物的应变.

从方程 (1) 可见: 当探针在薄膜表面扫描并扯动高分子时, F_t 将随应变的增加而增加. 当 F_t 达到某一临界值 F_t^s 时, 探针不再扯动高分子而是从已形成的堆起状的高分子突起上滑过^[9] (类似于微观摩擦力中的 stick-slip 情况^[21]). 横向力随外加压力 L 和粘附力 F_a 的变化一般可表示为^[22]

$$F = \alpha(L + F_a) + \tau_1(\sqrt{L + F_a} + \sqrt{F_a})^{4/3} \quad (2)$$

即包含线性项和非线性项. 我们对横向力随 L 变化的实验及其拟合表明: 线性项对横向力的贡献比非线性项大近一个数量级. 因此在讨论中可将临界横向力近似表示为 $F_t^s = \alpha(L + F_a) = \alpha L_1$, 其中总等效压力 $L_1 = L + F_a$.

以上图像预言了周期状堆起结构的宽度将随横向力的增大而增大. 实验中确实观察到了这一现象, 例如: 当扫描速率保持在 1 μm/s 时, 50℃ 测得的 F_t 是 30℃ 的 1.3 倍, 相应的周期状结构的平均宽度也从 90 增大到 125 nm, 接近 1.4 倍, 两者基本相符.

上述模型还能说明堆起结构在橡胶态的高聚物

薄膜中难以形成(如图 3(d)).这是因为(1)橡胶态高聚物的 E 相对玻璃态将急剧减小,尽管 a 和 h 会随 E 的减小而增大,但总的 Eah 值仍将明显减小,因此在相同的应变条件下,根据(1)式, F_{l1} 也将减小(2)力-位移曲线测量表明:当样品温度超过 50°C 时,高聚物的粘附力将有明显的增加^[17,18],这将导致高聚物薄膜承受的针尖总压力相应增加,从而提高临界力 F_{l1}^s 值.上述两个因素综合作用将使处于橡胶态高聚物的 F_{l1} 很难达到临界力 F_{l1}^s ,即堆起结构难以形成.此外,橡胶态时不能形成周期状堆起结构还可能是由于高聚物分子的弛豫作用增强,使得高分子在受到针尖的扰动后,可很快恢复,使得堆起结构消失.

有文献认为针尖扫描薄膜时形成的周期状堆起是高聚物的塑性流动(plastic flow)所致.简单地考虑 Hertzian 模型^[22],针尖和高聚物接触的最大压强为

$$P_{\max} = (6LK^2/\pi^2 R^2)^{1/3}, \quad (3)$$

$$K^{-1} = \frac{\chi(1-\nu_1^2)}{4E_1} + \frac{\chi(1-\nu_2^2)}{4E_2}. \quad (4)$$

据此可以对高聚物 PtBuA 的应力屈服强度的上限 Y_{\max} 进行估算.实验中外加压力 L 为 10nN ,针尖的半径 R 取为 50nm ,针尖(氮化硅)的 E_2 约为 155GPa ,PtBuA 的 E_1 约为 0.6GPa ^[17],设针尖和高聚物的泊松比 ν_1, ν_2 均为 0.5 ,则 P_{\max} 约为 65MPa .根据 $Y_{\max} = P_{\max}/1.852$ ^[13],可得 Y_{\max} 约为 35MPa .这一数值与高聚物通常的屈服强度相差不大^[23],因此也不能排除塑性流动产生堆起结构的可能性.

实验中还发现:用较小($5\text{--}15\text{nN}$)的压力和较快($>5\mu\text{m/s}$)的扫描速率容易产生随机的团状突起,用较大($15\text{--}45\text{nN}$)的压力或较慢($<5\mu\text{m/s}$)的扫描速率较易形成周期状堆起结构,这和其他文献报道的情况一致^[8,9].对图 3(d)和图 4(d)中明显堆起的产生原因还不太清楚,但认为可能和探针在扫描区域边缘处从静摩擦向滑动摩擦转变有关.

现在讨论扫描导致的薄膜的粗糙度(RMS)与 T_g 的相关性.图 7 示出 RMS 在不同温度下随扫描速率的变化.由图 7 可见:RMS 随扫描速率的增加而单调减小.在很快的扫描速率下,如 $20\mu\text{m/s}$,薄膜表面基本是很平的,RMS 基本不随温度而变化.如果认为薄膜的 RMS 主要来源于其表面的突起结构,且假设突起的高度和其宽度成比例,则上述 RMS 对扫描速率的依赖性与 Elkaakour 等人报道的周期状堆起结构的平均周期宽度随扫描速率的增加而减小的情

况一致^[9].

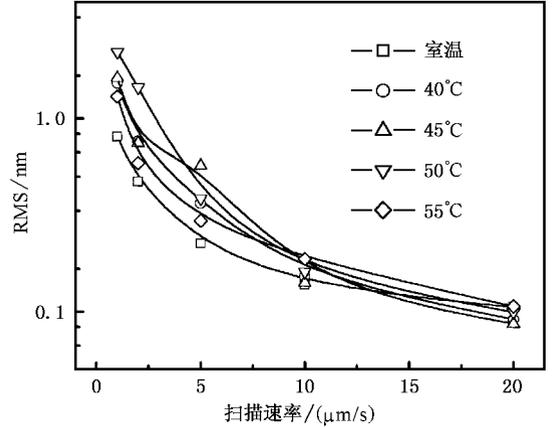


图 7 不同温度下薄膜的 RMS 随扫描速率的变化 扫描外力为 10nN

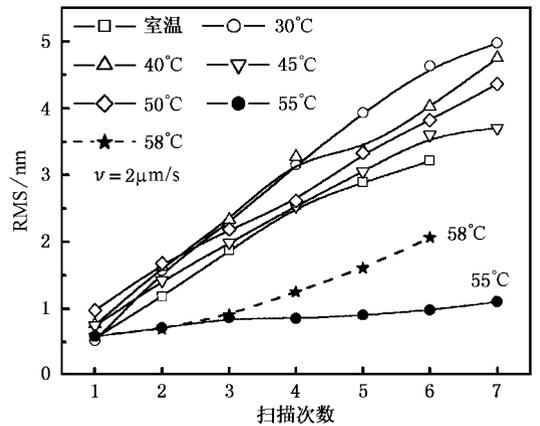


图 8 不同温度下薄膜的 RMS 随扫描次数的变化 扫描外力为 10nN

图 8 示出当扫描速率为 $2\mu\text{m/s}$ 时,薄膜的 RMS 在不同温度下随扫描次数的变化.由图 8 可见:RMS 基本上随扫描次数的增加而增大.然而,可以看出这种增大在温度低于 55°C 时十分明显;当温度为 55°C 时,RMS 基本不随扫描次数而变化,这与在此温度下难以形成堆起结构的实验观察一致.图 8 中还发现 58°C 时的 RMS 随扫描次数的增加比 55°C 时要明显.这是因为在 58°C 时,高聚物已基本进入橡胶态,其杨氏模量急剧下降且高聚物薄膜的粘附力也明显增大^[18],导致针尖更深入地进入到薄膜中^[24],因而表面很容易被针尖磨损,呈现 RMS 随扫描次数的增加而增加.

从以上结果可以看出:在玻璃态,针尖扫描形成的表面堆起结构将导致薄膜有较大的 RMS;而在橡

胶态堆起结构对 RMS 的影响将减弱, RMS 的主要来源是针尖对高聚物表面的磨损效应.

5. 结 论

用 AFM 研究了不同温度及扫描速率对厚度为 133nm 的 PtBuA 薄膜表面上形成的堆起结构的影响. 较快的扫描速率容易产生随机的团状突起, 较慢的扫描速率易形成周期状堆起结构, 周期宽度约为

100nm. 温度和扫描速率对周期状堆起结构的形成定性满足高聚物的时温等效原理. 扫描导致的高聚物的 RMS 和高聚物的玻璃化转变温度有明显的相关性. 低于 T_g 温度时, RMS 随扫描次数的增加而增加, 高于 T_g 时, RMS 基本不变, 对应于堆起结构的消失. 上述结果表明堆起结构的形成需要高聚物薄膜有较大的模量及较弱的分子弛豫能力, 因此这种结构主要在玻璃态才能形成.

- [1] Eende O *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** S100
- [2] Shi D X *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 361 (in Chinese) [时东霞等 2001 物理学报 **50** 361]
- [3] Shen D H *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** S163
- [4] Hou S M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 223 (in Chinese) [侯士敏等 2001 物理学报 **50** 223]
- [5] Wiesendanger R 1994 *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [6] Leung M and Goh C 1992 *Science* **255** 64
- [7] Meyers G F , DeKoven B M and Seitz T J 1992 *Langmuir* **8** 2330
- [8] Jing J *et al* 1995 *J. Mater. Sci.* **30** 5700
- [9] Elkaakour Z *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3231
- [10] Peng J B and Barnes G T 1996 *Thin Solid Films* **284** 444
- [11] Hamada E and Kaneko R 1992 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **25** A53
- [12] Khurshudov A and Kato K 1997 *Wear* **205** 1
- [13] Iwata F , Matsumoto T and Sasaki A 2000 *Nanotechnology* **11** 10
- [14] Flory P J 1953 *Principles of Polymer Chemistry* (New York : Cornell University Press)
- [15] Garbassi F 1994 *Polymer Surface from Physics to Technology* (New York : Jone Wiley & Sons)
- [16] Kirste R G , Kruse W A and Ibel K 1975 *Polymer* **16** 120
- [17] Tsui O K C *et al* 2000 *Macromolecules* **33** 4198
- [18] Wang X P , Xiao X D and Tsui O K C 2001 *Macromolecules* **34** 4180
- [19] Wang X P , Xiao X D and Tsui O K C 2000 *Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference* (Beijing)
- [20] Barquins M 1984 *J. Appl. Polym. Sci.* **29** 3041
- [21] Mate C M *et al* 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1942
- [22] Bhushan B 1996 *Micro/Nanotribology and Its Applications* (Boston : Kluwer Academic)
- [23] He P S 1997 *Mechanical Properties of Polymer* (Hefei : Press of University of Science and Technology of China) [in Chinese] [何平笙 1997 高聚物的力学特性 (合肥 : 中国科学技术大学出版社)]
- [24] Johnson K L , Kendall K and Roberts A D 1971 *Proc. Roy. Soc. A* **24** 301

Bundle structure formation on polymer film by varying temperature AFM scanning

Wang Xiao-Ping^{1,2)} Shi Qin-Wei²⁾

¹⁾Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²⁾Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 26 May 2002; revised manuscript received 4 July 2002)

Abstract

The bump and bundle structures formed by atomic force microscopic tip scanning on 133nm thick PtBuA films were examined from room temperature to 58 °C with various scanning velocities of 1—20 μm/s. It was observed that the bump structures were readily created at low temperature and high scanning velocity, while the bundles were created at high temperature and low scanning velocity. The period of bundles was about 100nm. The effects of temperature and scanning velocity could be explained by the equivalence of temperature and time of viscoelasticity of the polymer. The roughness increased with the scanning numbers at low temperatures while kept almost the same at high temperatures. All the above results indicated that the bump and bundle structure could be formed more frequently on the polymer surface at glassy state due to its larger modulus, smaller adhesion and weaker relaxation, as compared to its rubber state.

Keywords : polymer, atomic force microscope, nanotechnology

PACC : 6140K, 6116P, 8160J