

自己組織化単分子膜形成プローブを応用した表面力測定法に関する研究

首都大学東京 ○高嶋健, 長橋和人, 金田恵輔, 金子 新, (株) エリオニクス 小林隼人, 長谷川真之, 島義和

1. 緒言

近年, 表面間に作用する van-der-Waals 力などの接着力 (表面力) の制御が重要となっている. 例えば, MEMS/NEMS における製造工程におけるスティクション, あるいはナノインプリントにおける材料の離型性などである. したがって, 接着力・表面力を制御するとともに定量的な評価技術が求められている. 表面力の測定法には, Atomic Force Microscope (AFM) や Surface Force Apparatus (SFA) がある^{(1),(2)}. 前者はナノスケールの接着現象を対象とし, かつ測定の実現性にやや乏しい. 後者は薄膜化が可能な材料が対象である.

図 1 に示す球状プローブによる表面力測定装置 (ESF-5000Plus, ELIONIX) は, 接触面積が数 μm^2 の実表面を対象とし, 再現性のよい測定が可能である⁽³⁾. しかし, 任意の二表面間の表面力を測定する場合, 球状プローブへ成膜する必要があり, 表面力測定の適用範囲を狭める要因となっている. そこで本研究では, 自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer, SAM) など表面エネルギーを制御したプローブを作製し, 2 種類のプローブでの表面力測定を行う. 同測定値と接着仕事の理論から, 任意二表面間の表面力の間接測定法を提案および実証することを目的としている.

2. 表面力の間接測定

図 2 に間接測定法の概要を示す. 表面力の間接測定は, JKR 理論と接着仕事のフォークス式を応用した以下の式により可能となる. 測定対象を試料 a と b としたとき, 2 種類のプローブでの表面力の測定値 F_{1a} , F_{1b} , F_{2a} , F_{2b} から, 試料 a-b 間の表面力 F_{ab} が計算により求められる. なお, R はプローブ半径, W は接着仕事, γ は表面エネルギーである.

$$F_{ab} = \frac{3}{2} \pi R W_{ab} \quad (1)$$

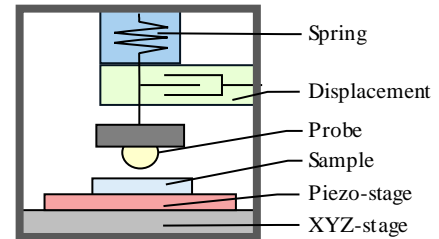
$$W_{ab} = 2\sqrt{\gamma_a^d \gamma_b^d} + 2\sqrt{\gamma_a^p \gamma_b^p} \quad (2)$$

$$F_{ab} = \frac{1}{3\pi R} \cdot \frac{F_{1a}F_{1b}\gamma_2 - (F_{1a}F_{2b} + F_{2a}F_{1b})\frac{W_{12}}{2} + F_{2b}F_{2a}\gamma_1}{\gamma_1^d\gamma_2^p - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_1^p\gamma_2^d\gamma_2^p} + \gamma_1^p\gamma_2^d} \quad (3)$$

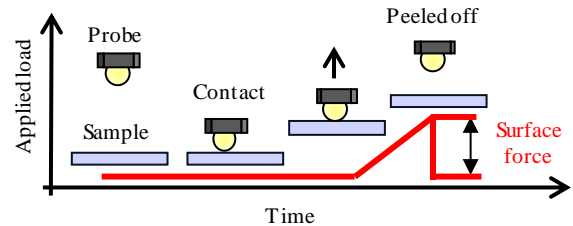
3. 表面エネルギーの異なるプローブの作製

3.1 プローブへの成膜方法と結果

図 3 に示す工程でオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の SAM を形成している. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液に浸漬させることで, ガラスプローブ (直径 1mm) の表面を OH 基で終端させる. OTS 溶液の付着したスタンプでコンタクトプリントし, プローブ表面に OTS-SAM を成膜する. なお, ほぼ同様の工程でアミノシラン単



(a) Set up of surface force analyzer



(b) Measurement process

Fig. 1 Surface force analyzer.

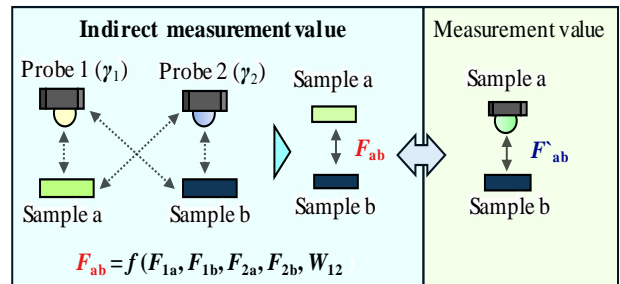


Fig. 2 Proposed method of indirect surface force measurement.

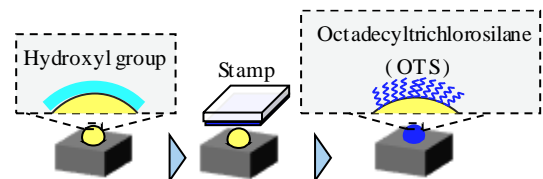
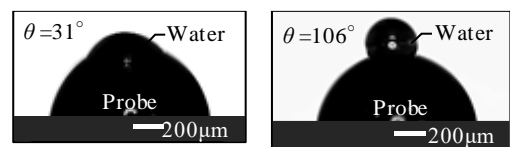
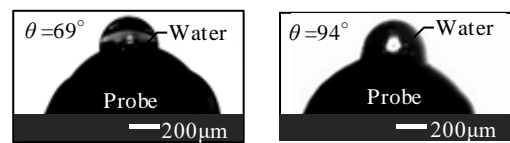


Fig. 3 OTS-SAM coating to glass probe



(a) Glass probe

(b) OTS probe



(c) APTES probe

(d) PS probe

Fig. 4 Water contact angle of probes

分子膜 (APTES) の成膜を行った。後述する提案手法の検証ために、自己組織化単分子膜ではないが、ポリスチレン (PS) ($M_w = 208300$) をトルエンに溶解して、スピネクキャストによりプローブに成膜した。

図 4 および表 1 に成膜した結果として、プローブ表面の水接触角と同接触角から算出した表面エネルギーを示す。なお、接触角の測定では、プローブ先端にインクジェットで液滴を吐出させた。いずれも所定の表面エネルギーとなったことが確認できた。また、図には載せていないが、AFM での観察結果から成膜前後での表面粗さの変化はほぼなく、表面粗さによる表面力への変化は無視できるといえる。

3.2 OTS プローブによる表面力の測定

試料として、表面エネルギーの異なる Si と OTS、APTES の SAM を成膜した Si の 3 種類を用意した。ガラスプローブと作製した OTS 成膜プローブで上記試料の表面力を測定した結果を図 5 に示す。ガラスプローブと OTS プローブでは、試料の表面エネルギーにかかわらず、すべての試料でガラスプローブよりも低い値となり、プローブの表面エネルギーが低いほど測定される表面力は小さくなることが確認された。

以上から、図 2 の提案手法の必要条件であるプローブの表面エネルギーが表面力の支配因子であることを確認できた。

4. 2 種類のプローブによる 2 表面間の表面力評価

2 章で示した手法に基づき、Si-APTES 間および Si-PS 間の表面力の間接測定を行った。標準ガラスプローブと OTS 成膜プローブを用い、試料として Si、と APTES および PS を成膜したガラスを用いた。また、間接測定値の検証のために、APTES と PS を成膜したプローブで Si の表面力を直接測定した。

図 6 に 2 種類のプローブによる各試料の表面力から算出した Si-PS 間および Si-APTES 間の表面力の間接測定値と実測値を示す。Si-APTES 間の間接測定値は $174.1\mu\text{N}$ 、実測値は $182.0\mu\text{N}$ であり、その差は 4.4% であった。同様に Si-PS 間における差は 3.3% であった。本研究で用いる表面力測定装置では測定値に $\pm 5\%$ の誤差を含んでいるため、両者の間接測定値は実測値とほぼ等しいといえる。

5. 結言

本研究では自己組織化単分子膜 (SAM) により表面エネルギーの異なるプローブを作製し、同プローブを用いた表面力の間接測定法を提案および実証した。測定の結果、提案手法による間接測定値と実測値はほぼ一致し、その有効性を示した。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP18H01352 の助成を受けて実施しました。

参考文献

- 1) E. Yoon et al., *Wear*, **254**, (2003), 974-980.
- 2) H. Anderson et al., *Adv. Funct. Mater.*, **20**, (2010), 4196-4205.
- 3) T. Kato et al., *P. I. Mech. Eng. J-J-Eng.*, **230**, 11, (2016), 1336-1344.

Table 1 Characteristics of probe.

Surface energy of Glass probe γ_1	63.7 mJ/m ²
Dispersion γ_1^d	26.8 mJ/m ²
Polar γ_1^p	36.9 mJ/m ²
Surface energy of OTS probe γ_2	24.8 mJ/m ²
Dispersion γ_2^d	24.0 mJ/m ²
Polar γ_2^p	0.8 mJ/m ²
Surface energy of APTES probe γ_1	39.7 mJ/m ²
Dispersion γ_1^d	27.2 mJ/m ²
Polar γ_1^p	12.5 mJ/m ²
Surface energy of PS probe γ_2	47.6 mJ/m ²
Dispersion γ_2^d	47.5 mJ/m ²
Polar γ_2^p	0.1 mJ/m ²

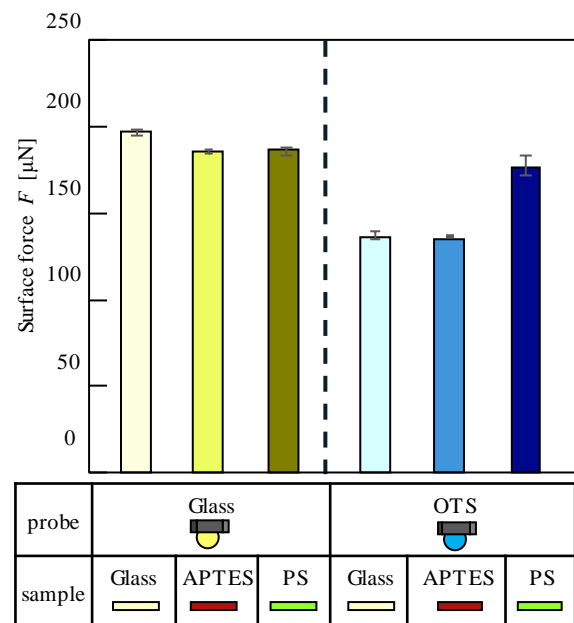


Fig. 5 Surface force measurement with two probes

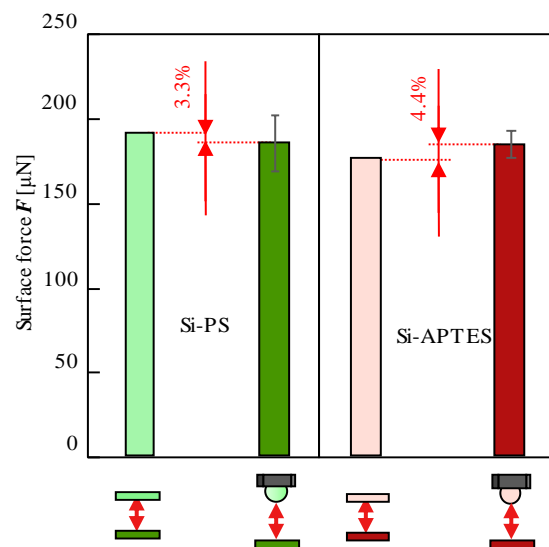


Fig. 6 Measured value and Indirect measurement value