

表面力測定の原理とその応用展開

Principle and Application of Surface Forces Measurement

東北大学 多元物質科学研究所 博士課程後期 東北大学 原子分子材料科学高等機構 東北大学 多元物質科学研究所 教授 中野真也 栗原和枝

Shinya Nakano Kazue Kurihara

し はじめに

固-液界面における現象の理解は、様々な界面反応の場、 あるいはミクロ化の進む電気デバイスなどの設計、ナノバイ オ医療材料などからもますます重要さを増している。例えば、 エネルギー変換技術という面から重要な電池の設計でも、固 -液界面の特性にはまだ不明な点が数多く残されている。

このような固一液界面における現象の分子レベルの理解の ために、表面力測定は有用な手法である¹⁻⁴⁾。表面力測定は、 固体表面間の相互作用の距離依存性(相互作用ポテンシャ ル)を、一般には、表面力装置^{1,2)}(注:以前はわかりやすさ から、筆者はSurface Forces Apparatusを表面力測定装置と 訳した。しかし、最近では測定が知られてきたため原語に合 わせ表面力装置と呼んでいる。)やコロイドプローブ原子間力 顕微鏡^{3,4)}を用いてバネばかりの原理により直接測定する手 法である。初期には、コロイドの分散性に重要な表面間の相 互作用力の起源を調べるために利用されてきた。筆者らは、 表面力測定により、材料評価・材料設計に貢献したいと考え て研究を行っており、特に固一液界面の特性評価法としての 応用に着目している。

表面力測定に使用される表面力装置は、従来、測定に使 用できる基板が透明なもの(主に雲母)に制限されていた。 筆者らは、金属やセラミック表面などの不透明基板について も測定可能な「ツインパス型表面力装置」を開発²⁾すること で測定の幅を広げ、現在ではガラス膜も汎用的な基板材料と して使用している⁵⁾。また、レオロジーからトライボロジーま でシームレスに測定が可能な「共振ずり測定」を開発し⁶⁾、ナ ノ材料・ナノデバイスにおいて重要となっている微細空間中 の液体の特性について評価を行っている。

本稿では、表面力を測定する装置の原理について解説し、 近年筆者らが行ってきた上記の測定ならびに応用について述 べる。

2 表面力測定の原理

2.1 表面力装置による表面力測定

図1(a) に一般的な表面力装置(SFA、Surface Forces Apparatus)の模式図を示す。厚み数µmの平滑な透明基板 (通常は雲母)の裏面に銀を蒸着したものを表面基板として 用いる。これを円筒形の石英レンズにエポキシ樹脂を用いて 接着し、2つを直交するように配置する。表面間距離Dは、 一方の表面とバネでつながれている微小駆動系を上下させて 制御する。Dの決定には、下側表面の直下から白色光を入射 させ、銀蒸着面で多重反射して上側表面から透過してくる干



図1 (a) 表面力装置、(b) ツインパス型表面力装置、(c) 共振ずり装置、(d) 接着力測定のための表面力装置の模式図

渉光を波長分解することで得られる等色次数干渉縞 (FECO、 Fringes of Equal Chromatic Order)を用いる (距離分解能: 0.1nm)⁷。このFECOからは、表面の凹凸の変化や接触面積 も観測できる。表面間に力が働くと一方の表面に固定されて いるバネが曲がり、表面駆動距離とFECOで決定したDの変 化に差が生じる。この差 ΔD (バネ変位)とバネ定数Kの積 からバネばかりの原理により表面間に働く力Fを求めること ができる (分解能10nN)。表面力測定は、測定チャンバーに 試料液体を満たすか、表面間に液体を挟んで行う。

2.2 ツインパス型SFA

上記の従来型SFAでは透過光による干渉 (FECO) を距離 測定に用いるため、不透明試料は測定することができなかっ た。これに対して筆者らは近年、反射型の干渉法を距離決定 に用いることで、不透明試料も測定可能であるツインパス型 SFA²⁾を開発した (図1 (b))。この装置では、基板下部からの 反射レーザー光と対照となるミラーから反射されるレーザー 光の干渉光の位相変化より、表面間距離を 1nmの分解能で5 μmにわたり決定できる。本装置では、干渉光を4分割し位 相をπ/4ずつシフトさせて検出しているため、このような広 い距離範囲での精密な測定が可能である。今後、金属やセラ ミック表面などに本測定が広がることが期待される。

2.3 共振ずり測定

SFAは、2つの表面間の距離をサブナノメートルレベルで 制御する機構を持つ。この機構を利用し、表面間の液体の厚 みを変えながら表面を平行にずり振動させ、その時の応答を 測定するずり測定が、ナノ空間に閉じ込められた液体のレオ ロジーやトライボロジー挙動を研究するために開発されてき た8-11)。筆者らは、独自の手法として共振法を取り入れ、新 規手法 [共振ずり測定] を開発した (図1(c))。共振ずり測定 は、上部表面を取り付けたピエゾチューブに正弦波形電圧 Umを印加することで表面を平行に角周波数ωでずり振動さ せ、その変位を静電容量計でUoutとして検出する。Uout/Uin をωに対してプロットすることで得られる共振カーブは、試 料の特性を反映し、共振周波数ならびに共振強度が変化す る。また共振カーブを物理モデルに基づいて解析すること で試料の特性を評価することが可能である6,12-14)。本測定は、 ノイズに強く、安定した測定が可能という他の手法にはない 特色を有する。

2.4 SFAによる接着力測定

表面間の距離を精密に制御できる機構を持つSFAは接着 力の測定も可能である。通常のSFAでは、表面間距離の測 定のために表面間を透過した光を分光器で波長分解して観 察する。一方、接着力の測定には接着面の同時観察が重要と なるため、分光器の代わりに光学顕微鏡を用いて接着面を観 察し、表面の接触・分離を2つの表面間で反射した光の干渉 により生じるニュートンリングを観察することで決定する(図 1 (d))¹⁵⁾。接着力は、表面が接触した点から、表面を引き離 すために必要な表面駆動距離ΔD(バネ変位)にバネ定数K をかけることで求められる。SFAによる接着力測定では、同 じ表面で繰り返し測定ができるため、接着時間、接着時の垂 直負荷依存性の系統的な評価、経時変化の評価が可能といっ た特長がある。

2.5 表面力測定による固一液界面特性の評価

表面力測定により得られる相互作用力曲線(表面力曲線)から、固一液界面特性を知ることができる。例えば、帯電した表面間に働く電気二重層力からは、表面電荷・電位や界面での対イオン分布、高分子吸着表面間に働く立体力からは、高分子の吸着状態や拡がりを知ることができる。また、表面への溶媒分子の吸着のために生じる溶媒和力(溶媒が水のときは水和力)や、表面に吸着しない溶質分子が表面近傍で形成する層構造のために生じる構造力からは、固一液界面・ナノ空間中の液体の構造化をそれぞれ評価することができる^{1,16}(図2)。

2.6 共振ずり測定によるナノ空間中の液体の特性評価

共振ずり測定により、ナノ空間中の液体の粘性、配向構 造化やナノトライボロジー(潤滑や摩擦)特性、潤滑剤のス ティックースリップ現象などを評価することができる。具体 的な例としては、ナノ空間中での水の潤滑特性の評価^{17,18} や



図2 表面力測定によりわかる界面の現象

色素-液晶2成分系におけるスティック-スリップ現象の観 測¹²⁾などが行われている。

高分子吸着表面間やイオン液体中の表面間などについて、 表面力測定で測定される立体力(表面に垂直な方向の力)と、 共振ずり測定で得られる粘性や潤滑(表面に平行な方向の力) についての情報は相関しており、2つの測定を組み合わせる ことで、固–液界面・ナノ空間中の液体の構造化について詳 細に議論することができる⁵⁾。一方、電気二重層力が働く電 解質溶液中の表面間については、2つの測定から得られる情 報は相関していないため、共振ずり測定により、表面力測定 で得ることができない新たな情報を得ることができる^{17,18)}。

⟨3⟩ 表面力測定の応用展開

3.1 アルミナ表面間に働く力の評価

アルミナ (酸化アルミニウム)の粒子や多孔質材は、吸着 剤や触媒担体などとして幅広く利用されている。これらは、 広い表面積を持つため、表面特性の理解が不可欠である。 これまでに、SFAを用いて水溶液中のサファイア (単結晶ア ルミナ)の表面間に働く力がHornら¹⁹⁾及びDuckerら²⁰⁾によ り測定され、また、コロイドプローブ原子間力顕微鏡を用い て水溶液中のアルミナーサファイア表面間に働く力がPolat ら²¹⁾により測定されている。しかし、サファイアの表面は、 工業的に使用されている不透明なアルミナの表面と同一では ないと考えられる。そこで、不透明基板についての測定が可 能なツインパス型SFAを用いて、水溶液中における不透明な アルミナ表面間の表面力測定を行った。

図3に純水中及びKNO3水溶液中において測定したアル ミナ表面間の表面力曲線を示す。表面を近づけていくと電 気二重層斥力が観測され、減衰長は9.6nm (1.0×10⁻³M)、



図3 純水中及びKNO3水溶液中でのアルミナ表面間に働く表面力
 (1)純水
 (2) KNO3水溶液(10×10⁻⁴M)

(3) KNO3水溶液(1.0×10⁻³M)

35nm (1.0×10⁻⁴M) となり濃度から算出したデバイ長 (9.6nm、 30.4nm) とほぼ一致した。また、電気二重層理論に基づいて 計算されたアルミナの表面電位は50mVであった。このこと から、ツインパス型SFAが、金属やセラミックなどの不透明 基板の表面力測定に有用であることが示され、今後様々な基 板を用いた測定への応用が期待される。

3.2 ナノ空間におけるイオン液体の特性評価

イオン液体は、難揮発性・難燃性といった特性を持ち、近 年注目が集まっている材料である。イオン液体---固体界面の 性質は、イオン液体を用いた電気化学デバイス(電池、キャ パシタ)、不均一触媒反応、コロイド分散系、潤滑油と密接 に関係し、重要な検討課題となっている。そこで、表面力測 定ならびに共振ずり測定により、ガラス表面間に挟まれたイ オン液体1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフル オロメチルスルホニル)アミド([C4mim] [NTf2])ならびに1 -アルキル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ([C4mim] [BF4])の特性について評価した⁵。

表面力測定において、 $[C_4 mim]$ $[NTf_2]$ はD = 10 nmから、 $[C_4 mim]$ $[BF_4]$ はD = 6.9 nmから斥力が観測され、この距離 以下において、それぞれのイオンペアサイズに対応する振動 力が観測された (図4)。これは、ナノ空間中では、イオン液



図4 (a) [C4mim] [NTf2] 及び(b) [C4mim] [BF4] 中のシリカ表面間 に働く力

体が層構造を形成していることを示している。また、2種類 のイオン液体の斥力が観測される距離の違いから、[C4mim] [NTf₂]の方が [C4mim] [BF4] に比べ構造化しやすいことが わかる。一方、共振ずり測定において、[C4mim] [BF4] は [C4mim] [NTf₂] に比べ高い潤滑性を示した。この結果は、 巨視的なトライボロジー、レオロジー特性²⁰と良い相関を示 した。表面力測定による固体-イオン液体界面の理解は、イ オン液体の更なる応用において役立つと考えられる。

3.3 ナノ空間に閉じ込められた液晶の電場配向評価

液晶分子は、電場により配向を変えることができ、現在、 光学デバイスなどに広く応用されている。今後、より精密な 液晶デバイスを設計していく上では、狭い空間中での表面や 電場による正確な配向の制御が必要とされている。そのため、 液体が規則的な構造を形成するナノ空間においても、液晶分 子を電場配向させることができるかという問は興味深い。そ こで、共振ずり測定法に、新たに電場を印加するシステムを 組み込み、ナノ空間におけるネマチック液晶4-シアノ-4'-へ キシルビフェニル (6CB)の電場配向について、共振ずり測 定により得られる試料の粘性抵抗係数に基づき検討した。

図5に電場の有無を変えて測定した共振カーブを物理モ デルにより解析して得られた6CBの粘性抵抗係数の表面間 距離依存性を示す。D=約17nm以上では、電場により配向 を制御することができ、電場有り(表面に対して垂直配向) の方が電場無し(表面に対して水平配向)に比べ粘性が高く なった。これは、垂直配向の方が水平配向に比べ粘性が高い という液晶の粘性異方性²³⁾の傾向と一致した。一方、D=約 17nm以下では、電場の有無に関わらず、粘性が急激に上昇 し、粘性の差が無くなった。これは、閉じ込め効果が電場配 向の効果を上回り、電場無し・有り共に水平配向した状態で 構造化したためと考えられる。これにより、ナノ空間中に閉



図5 電場の有無による6CBの粘性抵抗係数の表面間距離依存性

じ込められた液晶分子は、電場により配向を変えられないこ とが見出された。この知見は、更なる液晶の応用のために、 表面の効果と電場の効果について考える上で重要である。

3.4 高分子の吸着評価

高分子による表面の修飾は、工業的に広く行われている。 しかし、高分子の吸着構造は、溶液条件や表面により多様に 変化し、非常に複雑である。そのため、高分子の吸着構造を 直接調べることは重要である。そこで、表面力測定により、 正電荷を持つジアルキルアンモニウム塩単分子膜表面への、 ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) の吸着評価を行っ た²⁴⁾。

図6に示すように、純水中では電荷を持つ表面には電気二 重層力が働くが(1)、わずかのPSSを加えると斥力がほぼ消 失した(2)。これは、PSSが表面の電荷を中和するように1: 1で平らに吸着したためと考えられる。さらにPSSを加える と斥力が再び現れた(3)。これは、PSSが過剰に吸着して、 表面が帯電したためと考えられる。この表面電荷の反転現象 の観察は、現在幅広く行われている高分子電解質の交互吸 着法²⁵⁾に物理化学的基礎を与えたものである。このような高



図6 (a) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液中の2分子膜表面間 の表面力曲線

(b) ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの吸着様式の模式図

分子電解質の表面への単純な吸着でも、実際に測定してみる と具体的な描像は複雑であり、直接測定の重要さがわかる。

金属-高分子接着の評価

様々な複合材料設計、材料のコーティングなどにおいて、 異種材料の接合・接着が行われており、その接着特性を制 御している要因を明らかにすることは、材料の高性能化、高 機能化にむけて、経験則ではなく、具体的な根拠に基づい た設計指針を与えることにつながると期待されている。そこ で、電子機器の基板・配線などの多くの部品において高耐 熱、高強度な絶縁材料として広く利用されているポリイミド フィルムと接着層として広く用いられているNiCr合金との接 着について、NiCrの組成の効果、及び空気中でのNiCr表面 の安定性、接着力の経時変化を明らかにするために、3種類 の組成の異なるNiCr表面 (Ni100%、Ni90%Cr10%、Ni60% Cr40%)を調製し、SFAを用いてポリイミドフィルムとの接 着力の直接測定と接着面の同時観察を行った²⁰。

図7に空気中における接着力 (*Fad/R*) の経時変化を示す。 NiCr表面を空気中に露出して1時間以内では、ポリイミド との接着力の大きさはNi90Cr10>Ni60Cr40>Ni100の順と なったが、Crを含む表面の接着力は時間経過に伴い減少し、 20時間経過後ではNi100>Ni90Cr10 ≒ Ni60Cr40の順となっ た。これは、ポリイミドとの接着力の増加に寄与しているCr が空気中の酸素と結合することで、Crとポリイミドのカルボ ニル基との結合が阻害されるためである。また、光学顕微鏡 観察から求めた接触面積の負荷依存性において、Crを含む 表面では顕著なヒステリシスが観測されており、この結果か らもCrとポリイミドの間でNiよりも強い結合が形成されるこ とがわかる。SFAを用いた接着力の精密測定と接着面積の同 時測定は、様々な複合材料の接着特性の評価に適用すること



図7 空気中におけるNiCrとポリイミド表面間の接着力

で、材料設計指針の提案に貢献できると期待される。

5 おわりに

このように、表面力測定により固一液界面の特性をかな り手に取るように研究できるようになってきている。現在、 様々な系について表面力測定が行われているが、測定には平 滑な表面が必要であることから、より多くの系への応用のた めには、平滑な表面の調製法を確立することが重要となって いる。また、最近では、表面力測定とX線回折測定²⁷⁾や分 光法^{28,29)}を組み合わせた複合測定も試みられており、興味深 い研究が行われている。今後、さらなる測定法・計測技術の 展開により、固一液界面現象の新しい研究の展開や、それに 基づく技術の革新が期待される。

参考文献

- 1) J.N.イスラエルアチヴィリ:表面力と分子間力, 朝倉書店.
- H.Kawai, H.Sakuma, M.Mizukami, T.Abe, Y.Fukao and K.Kurihara : Rev.Sci.Instrum., 79 (2008) , 043701.
- W.A.Ducker, T.J.Senden and R.M.Pashley : Nature, 353 (1991), 239.
- 4) W.A.Ducker, T.J.Senden and R.M.Pashley : Langmuir, 8 (1992), 1831.
- 5) K.Ueno, M.Kasuya, M.Watanabe, M.Mizukami and K.Kurihara : Phys.Chem.Chem.Phys., 12 (2010), 4066.
- C.D.Dushkin and K.Kurihara : Rev.Sci.Inst., 69 (1998), 2095.
- 7) J.N.Israelachvili : J.Colloid Interface Sci., 44 (1973), 259.
- 8) J.N.Israelachvili, P.M.McGuiggan and A.M.P.M.Homola: Science, 240 (1988), 189.
- 9) J.van Alsten and S.Granick : Phys.Rev.Lett., 61 (1988), 2570.
- 10) J.Klein, D.Perahia and S.Warburg : Nature, 352 (1991) , 143.
- 11) U.Raviv, R.Tadmor and J.Klein : J.Phys.Chem.B, 105 (2001), 8125.
- 12) H.Mizuno, T.Haraszti, M.Mizukami and K.Kurihara : SAE Int.J.Fuels Lubr., 1 (2009), 1517.
- 13) K.Kurihara : Prog.Colloid Polym.Sci., 121 (2002), 49.
- 14) M.Mizukami and K.Kurihara : Rev.Sci.Instrum., 79 (2008), 113705.
- 15) M.Mizukami, K.Kurihara, S.Suzuki, M.Matsudaira, H.Yamabe and I.Amdoh : J.Jpn.Soc.Colour Mater., 82 (2009), 279.

- 16) H.J.Butt and M.Kappl : Surface and Interfacial Forces, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2010)
- 17) H.Sakuma, K.Otsuki and K.Kurihara : Phys.Rev.Lett., 96 (2006), 046104.
- 18) 粕谷素洋,水上雅史,栗原和枝:分析化学,投稿中.
- R.G.Horn, D.R.Clarke and M.T.Clarkson : J.Mater.Res., 3 (1988), 413.
- 20) W.A.Ducker, Z.Xu, D.R.Clarke and J.N.Israelachvili : J.Am.Ceram.Soc., 77 (1994), 437.
- 21) M.Polat, K.Sato, T.Nagaoka and K.Watari : J.Colloid Interface Sci., 304 (2006), 378.
- 22) Q.Lu, H.Wang, C.Ye, W.Liu and Q.Xue : Tribol.Int., 37 (2004), 547.
- 23) M.Miesowicz : Nature, 158 (1946), 27.

- 24) P.Berndt, K.Kurihara and T.Kunitake : Langmuir, 8 (1992), 2486.
- 25) G.Decher : Science, 277, (1997), 1232.
- 26) M.Mizukami, K.Kurihara, O.Sugihara, H.Yamabe, I.Andoh and S.Kurokawa : J.Jpn.Soc.Colour Mater., submitted.
- S.H.J.Idziak, C.R.Safinya, R.S.Hill, K.E.Kraiser,
 M.Ruths, H.E.Warriner, S.Steinberg, K.S.Liang, and
 J.N.Israelachvili : Science, 264 (1994), 1915.
- 28) T.Hrastzi, K.Kusakabe and K.Kurihara Studies in Surface Science and Catalysis, 132 (2001), 881.
- 29) A.Mukhopadhyay, S.C.Bae, J.Zhao and S.Granick : Phys.Rev.Lett., 93 (2004), 236105.

(2010年9月16日受付)