原子間力顕微鏡を用いた湿潤雰囲気下での 粒子・平板間付着力の測定

Adhesion Force between Particle and Substrate in Humid Atmosphere Studied by Atomic Force Microscope

福西 晃朗, 森 康維
Akio Fukunishi, Yasushige Mori

Received 16 September 2003 ; Accepted 26 November 2003

Using an atomic force microscope (AFM), adhesion forces between glass particles or AFM tips and hydrophilic or hydrophobic substrates were measured as a function of relative humidity (RH). The observed adhesion force between the glass particle and the hydrophilic substrate increased with RH, due to strong capillary condensation. In contrast, the adhesion force between the glass particle and the hydrophobic substrate was found to be almost constant for all RH, due to weak capillary condensation. The adhesion force between an AFM tip and a mica plate had a maximum value at a certain RH. This can be evaluated by calculating with consideration for the tip shape. On the other hand, the adhesion force for a silica plate increased drastically over a certain RH, and could be explained due to the surface roughness of the silica plate. The presence of nanometer scale roughness can play a critical role in the absolute value of the adhesion force between an AFM tip and the substrate in humid atmosphere.

Keywords : Adhesion force, Atomic force microscope, Relative humidity, Hydrophilic surface, Hydrophobic surface, Contact angle, Surface roughness

1. 緒 言

固体粒子相互の付着及び粒子と壁面との付着現象は、多くの粉体操作で問題となる現象である。付着力は、van der Waals 力、静電気力、固体表面における液架橋力等の物理的相互作用と水素結合等の化学結合から成ると考えられている。これらの力の寄与やその作用機構を明らかにするため、実験と理論の両方向から検討が行われてきた。これまでの研究を大別すると、付着力の測定法には、粒子の集合体である粉体に着目する方法^{1, 2)}、個々の粒子に着目する方法³⁾があり、最近では表面間力を表面間力測定装置⁴⁾や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : 以下 AFM)^{5~9)}を用いて直接測定する方法も加わった。

湿潤雰囲気下では、付着力は水蒸気が毛管凝縮して作る液架橋力に支配され、相対湿度の関数になる。付着力の湿度の影響は、粒子の形状³⁾、大きさ⁵⁾、表面の化学特性^{6~8)}、幾何学的構造^{8, 9)}によって異なることが報告されている。しかし、測定結果と理論計算とが一致するという報告は少なく、表面に凹凸が存在するためと言われている。Xudong ら⁶⁾は、AFM 深針と平滑な Silica 平板間の付着力と理論計算の整合性が取れたと報告している。また、Rabinovich ら⁹⁾は、表面粗さの影響を考慮した理論式を提案し、測定結果との比較を行っている。そこで、微視の対象に働く付着力を厳密に求めることができる原子間力顕微鏡を用いて、表面が平滑な平板の接触角を変えて測定を行い、Xudong らの理論と比較を行った。また、深針の他にコロイドプローブを用いることにより、粒子径の影響についても検討した。

2. 液膜が存在する場合の付着力

空気中の水蒸気は球状粒子と平板の隙間に毛管凝

粉体工学会第39回夏期シンポジウム (2003年7月, 瀬戸市) にて発表
同志社大学工学部

(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3) TEL 0774-65-6626
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University
(1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe 610-0321)

Fig. 1 Schematic illustration of liquid formed between a spherical particle and a flat substrate

縮する。その結果、両表面間に Fig. 1 のような液架橋を形成する。液架橋が形成された粒子・平板間に働く付着力 F_{ad} は、静電気力が無視できる条件下では、van der Waals 力 F_w 、液膜内外の圧力差に起因する毛管吸引力 F_p 、および液膜の表面張力 F_s で表現できる。

$$F_{ad} = F_w + F_p + F_s \quad (1)$$

粒子半径を a 、粒子及び平板の接触角を θ_1 、 θ_2 、粒子・平板間距離を h とすると、液膜の粒子表面への接触半径 r_1 、および液膜の曲率半径 r_2 は次式で表される。

$$r_1 = a \sin \alpha, \quad r_2 = \frac{h + a(1 - \cos \alpha)}{\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos \theta_2} \quad (2)$$

ここで、 α は filling angle と呼ばれる (Fig. 1 参照)。

液体の表面張力を γ とすると、毛管負圧 Δp は Laplace の式より

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

となる。毛管吸引力は液面と粒子の接触部分の断面積 (πr_1^2) と Eqs. (2), (3) を用いて次式で表せる。

$$\begin{aligned} F_p &= -\pi r_1^2 \Delta p \\ &= \pi \gamma a \left(-\sin \alpha + \frac{\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos \theta_2}{h/a + 1 - \cos \alpha} \sin^2 \alpha \right) \end{aligned} \quad (4)$$

表面張力は平板に対して垂直方向成分 $\gamma \cos[\pi/2 - (\theta_1 + \alpha)] = \gamma \sin(\theta_1 + \alpha)$ と、液面と粒子

Table 1 Hamaker constant of materials A_{ii} in air

material	Hamaker constant (10^{-20} J)	references
Mica	9.5	10)
SiO ₂	18.0	10)
Glass	50.0	11)
Si	25.6	10)
Water	5.45	11)

との接触長さ ($2\pi r_1$) の積で表現される。

$$F_s = 2\pi \gamma r_1 \sin(\theta_1 + \alpha) = 2\pi \gamma a \sin \alpha \sin(\theta_1 + \alpha) \quad (5)$$

球と平板間の一部に液体が存在する場合、van der Waals 力は気体と液体の割合を考慮した次式で表現できる⁶⁾。

$$\begin{aligned} F_w &= \frac{A_w a}{6h^2} \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + a(1 - \cos \alpha)/h]^2} \right\} \\ &+ \frac{A_g a}{6h^2} \left\{ \frac{1}{[1 + a(1 - \cos \alpha)/h]^2} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 A_w 、 A_g は水あるいは空気を媒体とした時の Hamaker 定数である。測定に用いた物質の Hamaker 定数を Table 1 に示す。Table 1 に示した値は、空気を媒体とする同物質間の Hamaker 定数 A_{ii} である。空気中での物質 1 と物質 2 との間の Hamaker 定数 A_g は次式で近似できる。

$$A_g = \sqrt{A_{11} A_{22}} \quad (7)$$

水中での物質 1 と物質 2 との間の Hamaker 定数 A_w は、次式で示すことができる。

$$A_w = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (8)$$

ここで、 A_{33} は空気中での水の間の Hamaker 定数である。

なお、filling angle と相対湿度 (相対蒸気圧) の関係は、Kelvin 式、Eqs. (2), (3) を用いると次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\rho RT}{\gamma M} \ln \frac{p}{p_s} &= \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \\ &= \frac{1}{a \sin \alpha} - \frac{\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos(\theta_2)}{h + a(1 - \cos \alpha)} \end{aligned} \quad (9)$$

粒子・平板間距離 h を仮定すると、Eq. (9) から相対

湿度に対応する filling angle が求まり、実測した接触角を用いることで付着力が計算できる。

3. 実験方法

測定には、AFM (Nanoscope II E, Digital Instruments) をコンタクトモードで使用した。付着力への湿度の影響を調べるために、カンチレバーマウントを液相セルに取り替え、湿度を制御したガスを流量 50 ml/min で流しながら測定した。表面形状の観測には探針 (ばね定数 $k=2\text{N/m}$) を使用した。付着力の測定には探針 ($k=2\text{N/m}$) と、探針 ($k=42\text{N/m}$) に半径約 $8\mu\text{m}$ ガラスビーズ (株式会社ユニオン, MBP 1-10) をエポキシ系接着剤 (ニチバン株式会社, アラルダイト, 二液混合型) で接着したコロイドプローブを用いた。ガラスビーズは、文献 12 の方法を参考にして、次の様な洗浄を行った。28% アンモニア水 : 30% 過酸化水素水 : 超純水の体積比が 0.1 : 1 : 5 になる洗浄用混合溶液を用いて、 80°C 、10 分間加熱洗浄し、その後、大量の超純水ですすぎ、真空乾燥させた。

平板には Mica と Silica 平板を用いた。Mica 平板は使用直前にへき開したものを用いた。Silica 平板は、約 200nm 厚さの酸化膜を持つシリコンウェハをガラスビーズと同様の方法で加熱洗浄したものである。これを平滑平板 (Silica A) とした。Silica A を体積比 1 : 1 : 5 とした洗浄用混合溶液に浸漬し、Silica 表面をエッチングし、凹凸のある平板を作成した (Silica B)。また、Silica A を Octadecyltrichlorosilane (OTS, 信越化学工業株式会社) で疎水化した平板も用いた (OTS/Silica)。

AFM で測定した平板の二乗平均粗さ (root mean square : RMS), および接触角計 (協和界面科学, CA-D) で測定した平板の接触角の測定結果を Table 2 に示す。なお、ガラスビーズの接触角は、同様の処理をしたガラス平板の接触角と等しいとした。

Table 2 Root mean square of roughness of substrate and contact angle of liquid		
substrate	RMS of roughness (nm)	contact angle (deg)
Mica	0.05	5
Silica A	0.10	45
Silica B	0.18	51
OTS/Silica	0.09	110
Glass	0.13	35

Fig. 2 Adhesion force between glass particle and hydrophilic substrate as a function of relative humidity (a) Mica surface ; (b) Silica A surface

4. 結果および考察

4. 1 粒子と親水性平板間の付着力

コロイドプローブを用いた実験を、以下では粒子を用いた実験と記すことにする。粒子・平板間の付着力に及ぼす湿度の影響を Fig. 2 に示す。併せて、Eq. (1) による付着力の計算結果を実線で示す。粒子・平板間距離は一般に $0.2 \sim 0.4 \text{ nm}$ とされている^{6, 9)}。そこで、本研究では $h = 0.3 \text{ nm}$ とし、相対湿度に依存しないとした。Mica (Fig. 2a) では湿度の上昇に伴い付着力は増加した。実測値と計算値の一致は良好である。なお、粒子と平板間の距離を有限値 (0.3 nm) としているため、相対湿度 5% 以下では Eq. (9) が解を持たない。これは、Kelvin 式を満たす曲率半径の液膜で、両表面を液架橋することが不可能なためである。この計算不可能な範囲は、接触角が大きくなると高湿度まで広がる。液膜が形成されない時の付着力

Fig. 3 Adhesion force between AFM tip and hydrophilic substrate as a function of relative humidity
(a) Mica surface; (b) Silica surface

(空気を媒体とした時の van der Waals 力のみ)を相対湿度 0 の点に▲で示す。

Silica A (Fig. 2b) でも湿度の上昇に伴い付着力の増加が見られ、計算値と実測値の一致も良好であった。Silica とガラス間の Hamaker 定数は Mica とガラス間の Hamaker 定数より大きいので、低湿度では Mica より Silica A の付着力が強くなる。一方、Mica は Silica A よりも接触角が小さいため、強い毛管力が働く。このため、高湿度の場合、両平板の付着力はほぼ等しい値となった。

4. 2 探針と親水性平板間の付着力

SEM 写真からは、探針先端の曲線半径は 90nm と推定され、ナノ粒子の付着に有益な情報を与えると考えられる。探針を用いた付着力の実測値と計算線を Fig. 3 に示す。なお、▲は Fig. 2 と同様に van der Waals 力のみ計算値を示す。計算では、探針を接触角 15°, $a=90\text{nm}$ の球とした⁶⁾。また、探針の曲

率半径は粒子より 2 桁小さいので、さらに平板に接近できると考え、 $h=0.25\text{nm}$ とした。Mica (Fig. 3a) では相対湿度 55 % で、付着力の実測値は最大となり、その後減少する。理論でも付着力に最大値が現れるが、相対湿度 80 % と実測値の場合よりかなり高い値となっている。この相違が、探針の先端形状を球とするためとの指摘がある⁶⁾。そこで、SEM 写真を参考にして、探針の形状を探針中心から横方向に 20nm までは放物線形状と仮定した。すなわち、探針先端からの高さ y は探針中心からの距離 x を用いて

$$y = k_1 x^2 \quad (10)$$

と表現できるとする。 $x > 20\text{nm}$ の遠方では

$$y = k_2 x^3 \quad (11)$$

で近似できる探針形状を考えた。係数 k_2 は SEM 写真の探針形状から求め、 $x=20\text{nm}$ で連続するように k_1 を決定した。この場合、Eqs. (4) ~ (6) は次のように表せる。

$$F_p = -\pi r_1^2 \Delta p \\ = \pi \gamma x^2 \left(-\frac{1}{x} + \frac{\cos(\theta_1 + \alpha) + \cos \theta_2}{h + y} \right) \quad (12)$$

$$F_s = 2\pi \gamma x \sin(\theta_1 + \alpha) \quad (13)$$

$$F_w = \frac{A_w a}{6h^2} \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + y/h]^2} \right\} \\ + \frac{A_g a}{6h^2} \left\{ \frac{1}{[1 + y/h]^2} \right\} \quad (14)$$

計算結果を Fig. 3 に示す。相対湿度が低いと液膜の大きさは小さく、Eq. (10) で近似される範囲の探針形状部で液架橋ができ、相対湿度が高くなると Eq. (11) の形状部まで液で覆われる。すなわち Fig. 3 に示した 2 曲線の内、付着力の低い値が計算値となる。その結果付着力が最大値をとる湿度 ($x=20\text{nm}$ で Eqs. (10) (11) で計算した値が交わる点) やその後の減少も計算値と実測値は良く一致する。

一方、Silica A (Fig. 3b) では相対湿度 60 % 付近から付着力の実測値が急に増加し、Mica 平板のような高湿度での付着力減少が見られない。Jones ら⁵⁾ は、ガラス平板の測定で付着力が単調に増加するという我々と同様の結果を報告している。彼等は、この付着力の単調増加を表面の凹凸による測定結果の不確定性によるものとしている。しかしながら、我々は本質的に平板の凹凸が付着力増大現象を引き起こしていると考えた。そこで、表面を粗くした Silica B の付着

Fig. 4 Adhesion force between glass particle and OTS/Silica as a function of relative humidity

力の測定結果も Fig. 3b に示す。表面が更に粗面になると、高湿度側の付着力が更に強くなることは明確である。このことから、先端の鋭い探針を用いた測定では表面の微小な凹凸により、付着力が非常に大きくなることが分かった。

4.3 疎水性平板

球あるいは探針と疎水性平板 (OTS/Silica) 間の付着力の実測値を Figs. 4 と 5 に示す。計算値を曲線で、空気中の van der Waals 力を ▲ で示す。球の場合 (Fig. 4), 付着力はほぼ一定で、湿度の影響がほとんど見られない。探針の場合 (Fig. 5), 湿度が増加すると付着力が減少する。

Fiji ら^{7, 8)} は疎水性の表面間には液架橋は形成されないと報告している。Eq. (9) を用いて疎水性平板 ($\theta_2 = 110^\circ$) 上に液架橋が形成されるかを調べた。

Fig. 5 Adhesion force between AFM tip and OTS/Silica as a function of relative humidity

$\theta_1 = 0^\circ$ の場合は、相対湿度 35% 以下では液膜が形成されなくなり、 $\theta_1 = 70^\circ$ 以上では液架橋は形成されない。すなわち、両表面が疎水性であれば液架橋は形成されないが、一方が親水性表面の場合、湿度が高くなれば液架橋が形成される。実験では、相対湿度 70% 以上の引き離し時に、表面間が液架橋されているときに観察されるステップ状のフォースカーブを得られている。しかし、図に示した計算結果では、球および探針共に湿度が増加すれば付着力の減少が見られ、その値は実測値を下回っている。表面に凹凸がある平板では、親水性表面はますます親水性に、疎水性平面はますます疎水性になると報告されている¹³⁾。すなわち、疎水性平板に微小な凹凸があれば、接触角計で測定した接触角は、凹凸のない平板の値より大きくなると推定される。しかし、凹凸の大きさと接触する物体の大きさが比較できる程度になると、凹凸のない平板の接触角を採用すべきと考えられる。そこで、平板の接触角を 98° と小さくすると、Figs. 4, 5 に示す様に、計算値は定性的には実測値と一致し、この考えの妥当性を示している。

4.5 液膜の成長

付着力の計算では、液膜が平衡に達しているという仮定を用いている。実際の付着力測定でも、所定のガスを流し始めて 5 分後に測定を行っている。そこで、この時間で系が平衡に達しているかを調べる必要がある。

液膜を構成する水が雰囲気ガス中の水蒸気から供給されると考え、凝縮に必要な時間を検討した。Fig. 6 に示す円柱座標系で考える。液膜の液面は平板に垂直な円筒曲面と仮定し、平衡に達した液膜表面の x 軸方向の距離を x_b とすると、液膜の高さは $x_b^2/(2a)$ となり、液膜の体積 V_m は、次式で計算できる。

$$V_m = \int_0^{x_b} 2\pi x \frac{x^2}{2a} dx = \frac{\pi x_b^4}{4a} = \frac{\pi a^3}{4} \sin^4 \alpha \quad (13)$$

Fig. 6 Diffusion through a cylindrical shell

Fig. 7 Effect of contact time on adhesion force between glass particle and silica A surface

液膜が形成されるのに必要な水分を含んだガスの体積の2倍が、Fig. 6に示す半径 x_a の斜線で囲まれた円筒空間に等しいとする。 $x=x_a \sim x_b$ で水蒸気濃度に関して定常状態近似を用い、境界条件として $x=x_a$ で相対湿度より決まる平衡の水蒸気濃度 C_s 、および $x=x_b$ で水蒸気濃度 $C=0$ とすると、 C と x の関係は次式で表せる。

$$C = C_s \frac{x_b^{-2} - x^{-2}}{x_b^{-2} - x_a^{-2}} \quad (14)$$

液膜に供給される水の流量 N は

$$N = \frac{2C_s \pi D}{a(x_b^{-2} - x_a^{-2})} \quad (15)$$

となる。ここで、 D は水蒸気の拡散速度である。Eqs. (13)～(15)から、供給に必要な時間を計算した。相対湿度が40%の時、液膜に形成される液架橋が最も速く、約11 μ sで平衡に達することが分かった。相対湿度が高く、あるいは低くなると平衡に達するのに

必要な時間は増加したが、 10^{-4} 秒以下であった。粒子と平板とを用いて、両者の接触時間の付着力への影響を調べた。結果をFig. 7に示す。付着力に対する時間の影響はほとんど見られない。すなわち、計算で予想されたように、ミリ秒以下の瞬時に液膜が形成されると考えられる。

5. 結 言

原子間力顕微鏡を用いた固体表面間力の直接測定から、付着力に関して次のような結論を得た。

- 1) ガラス球と平板間の付着力を測定した結果、接触角の小さい親水性平板では相対湿度の上昇に伴い付着力は増加し、接触角の大きい疎水性平板では一定あるいはわずかに減少した。親水性平板の実測値はXudongらの報告に基づく計算結果と一致した。
- 2) 曲率半径90nm程度の探針と平板間の付着力では、半径数 μ mの粒子の場合と比較して、形成される液膜のfilling angleが大きいため、付着力が最大となる相対湿度が明らかに存在する。また、高湿度領域で大きな付着力が生じる場合、表面粗さの影響が考えられる。
- 3) 粒子・平板間の隙間に生じる水の毛管凝縮は 10^{-4} 秒以下という極めて短時間で平衡に達すると計算された。実験では 10^{-2} 秒の接触時間でも、長時間接触した結果と同等の付着力が得られ、この計算結果の妥当性を証明した。

〔謝辞〕本研究の一部は同志社大学 RCAST の支援を受けたことを記し謝意を表す。また、シリコンウェハはシャープ株式会社より提供された。仲介の労をとっていただいたシャープマニファクチャリングシステム株式会社の南朴木孝氏に感謝致します。

Nomenclature

A : Hamaker constant	(J)	R : gas constant	(J/(K·mol))
a : radius of sphere	(m)	r_1 : horizontal distance of meniscus intersection on particle	(m)
D : diffusion coefficient of water molecule in air	(m ² /s)	r_2 : curvature radius of meniscus	(m)
F_{ad} : adhesion force	(N)	T : temperature	(K)
F_C : capillary pressure force	(N)	V_m : volume of bridging water	(m ³)
F_S : surface tension force	(N)	α : filling angle	(rad)
F_W : van der Waals force	(N)	γ : surface tension of liquid	(N/m)
h : separation distance between surface	(m)	θ_1 : contact angle of liquid for particle	(rad)
M : molecular weight	(kg/mol)	θ_2 : contact angle of liquid for substrate	(rad)
p/p_s : relative humidity	(-)	ρ : density	(kg/m ³)
Δp : capillary pressure	(Pa)		

References

- 1) Arakawa, M., M. Nishino : "The Influence of Humidity on the Cohesion of Powder Particle", *Zairyo*, **22**, 663-667 (1973)
- 2) Fukuoka, E., S. Kimura, M. Yamazaki and T. Tanaka : "Cohesion of Particulate Solids. VI. Improvement of Application to Measurement of Cohesiveness at Various Levels of Humidity", *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 221-229 (1983)
- 3) Sano, S., F. Saito and S. Yashima : "Measurement of Force of Adhesion of Powders to Glass Plate by Centrifugal Method", *J. Chem. Eng., Japan*, **10**, 17-24 (1984)
- 4) Christensen, H. K. : "Adhesion between Surfaces in Undersaturated Vapors - A Reexamination of the Influence of Meniscus Curvature and Surface Force", *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 170-178 (1988)
- 5) Jones, R., H. M. Pollock, J. A. S. Cleaver and C. S. Hodges : "Adhesion Force between Glass and Silicon Surface in Air Studied by AFM: Effects of Relative Humidity, Particle, Size, Roughness, and Surface Treatment", *Langmuir*, **18**, 8045-8055 (2002)
- 6) Xudong, X. and Q. Linmao : "Investigation of Humidity-dependent Capillary Force", *Langmuir*, **16**, 8155-8158 (2000)
- 7) Fuji, M., K. Machida, T. Watanabe and M. Chikazawa : "Effect of Wettability on Adhesion Force between Silica Particles Evaluated by Atomic Force Microscopy Measurement as a Function of Relative Humidity", *Langmuir*, **15**, 4584-4589 (1999)
- 8) Fuji, M. : "Influence of Moisture on Surface Properties of Particle and Adhesion Force between Particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 355-363 (2003)
- 9) Rabinovich, I. Y., J. J. Adler, M. S. Esayanur, A. Ata, R. K. Singh and B. M. Moudgil : "Capillary Forces between Surfaces with Nanoscale Roughness", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 231-230 (2002)
- 10) The Chemical Society of Japan eds. : "Kagaku Benran 4th ed.", p. II-99, Maruzen (1993)
- 11) Okuyama, K., H. Masuda, K. Higashitani, M. Chikazawa and T. Kanazawa : "Interaction between two particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **22**, 451-475 (1985)
- 12) Kern, W. and D. A. Puotinen : "Cleaning Solution Based on Hydrogen for Use in Silicon Semiconductor Technology", *RCA Rec.*, **31**, 187-206 (1970)
- 13) Tujii, M. and H. Masuda : "Wetting of Solid Surface and Its Fractal Structure", *J. Japanese Soc. Tribologists*, **44**, 941-946 (1999)