

SPR 法による鉄表面の脂肪酸吸着膜の厚さ計測試行

Trial Measurement of Adsorbed Film Thickness of Fatty Acid on Iron Surface with SPR Method

名工大（学）*田中 祐次, 名工大（学）落合 健太, 名工大（正）前川 覚, 名工大（正）劉 曉旭,

名工大（正）糸魚川 文広

Yuji Tanaka*, Kenta Ochiai*, Satoru Maegawa*, Xiaoxu Liu*, Fumihito Itoigawa*

*Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

油中添加剤の吸着挙動のその場観察のための新規計測システムとして、本研究室では表面プラズモン共鳴(SPR)顕微鏡を開発した¹⁾。SPR 顕微鏡は金属表面の誘電率変化を敏感にモニタリングでき、吸着膜の屈折率を決定できれば、そのモニタリング情報を用いて接触面内の吸着膜厚を 2D マップとして同定可能である²⁾。ただし、同手法はその測定原理から金、銀、銅、アルミニウムのみにはしか適用できない。この制限に対し、表面プラズモン共鳴の影響はバルクの表面から光の波長オーダーの広がりを持つことに着目した。本来表面プラズモンを励起できない物質であっても、その広がり範囲よりも薄く成膜することで、染み出した表面プラズモンによってその表面観察が可能になると考えた。さらに、成膜する物質の誘電率が既知であれば、多層構造による多重反射の影響を考慮した反射率計算(以降、多層膜反射理論と記述)を用いて吸着膜の膜厚が推定できる。本報告では、これまでの表面プラズモン計測における一つの課題であった材料の選択性の低さから一歩前進するために、まず摺動部材として最も一般的である鉄の表面を観察した。

2. 実験装置および実験方法

実験装置の設計にあたり、本来であれば光の伝搬損失が大きく表面プラズモン観察に適さない鉄表面であっても、SPR 法を用いて吸着膜の観察が可能となる鉄膜厚さを以下の手法により決定した。Figure 1 は多層膜反射理論を用いた計算結果である。縦軸は鉄を蒸着していない場合に銅の表面で誘電率変化が生じた時の反射率変化量 ΔR_0 と、鉄を蒸着した銅表面で同等の誘電率変化が生じた場合の反射率変化量 ΔR_1 の比を取っている。鉄膜が厚くなると染み出していた表面プラズモンが次第に鉄表面に届かなくなるため、反射率変化量の比が減少する。すなわち、鉄膜が厚くなるにつれて実験感度が低下することを示す。このことから、鉄膜は可能な限り薄くすることが望ましい。一方で、過度に薄いと添加剤の吸着が下地の銅の影響を受けてしまうと考えられる。それらを鑑みて、本報告では 5 nm の鉄膜を蒸着した。

Figure 2 に実験装置の概略図を示す。同装置はSiO₂(厚さ 300 nm)を蒸着した高屈折プリズム(材質：S-TIH11)の下面に球試験片を接触させ、その接触面内の吸着膜厚変化によって変化する反射率分布を計測する。光学系の主な構成は光源、プリズム、CMOS カメラ、その他の光学素子から成る。光源から入射した光はプリズムとシリカ膜の界面で全反射し、球試験片表面上に表面プラズモンを励起する。反射した光は対物レンズにより集光され、結像レンズを介して CMOS カメラに取り込まれる。試験片には無酸素銅球(直径 25.4 mm)を使用し、鉄膜を蒸着した。球試験片はエメリー紙と銅磨きクロスを用い、鏡面仕上げを行った。

実験は、一般的に金属表面に単分子層を形成すると言われるステアリン酸を添加した場合と、無極性分子であり吸着膜を形成しないヘキサデカンのみを用いた場合の比較を行うことで、今回の鉄薄膜を用いた方法論の適切さを評価した。それに加えて、吸着膜の形成挙動を評価するために、本研究室で従来行ってきた接触と非接触を繰り返す実験を行った。試料油には吸着膜測定用としてステアリン酸を 0.1 wt% 添加したヘキサデカン及び、比較実験用としてヘキサデカンのみのもを用意した。吸着膜測定の実験手順は、まず荷重 0.5 N で球試験片とプリズムを接触させ、ヘキサデカンを滴下して吸着前の基準となる反射率を測定する。そこへステアリン酸を添加したヘキサデカンを追滴下し、反射率を計

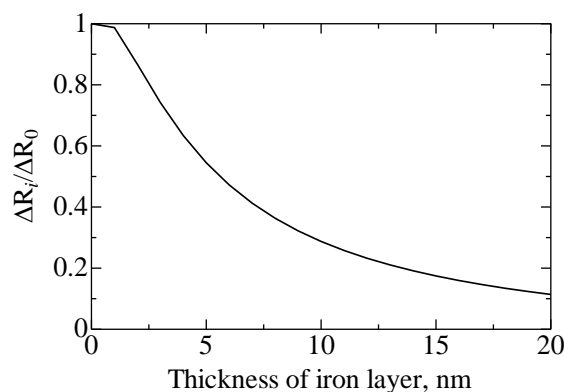


Fig. 1 Relation between difference in reflectance and thickness of iron film

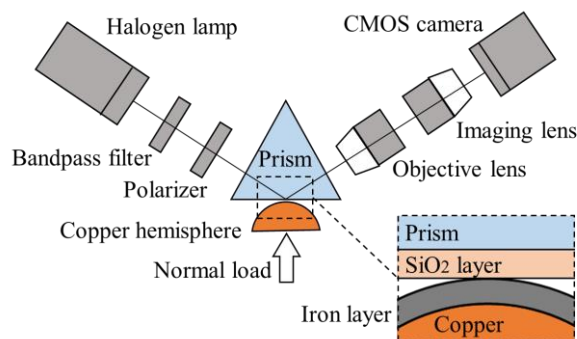


Fig. 2 Schematic of optical system

測する．その後、除荷して球試験片をプリズムから数 μm 離れた状態で一定時間経過した後、再び 0.5 N で接触させ反射率を測定する．以降同様の手順を接触回数が計 10 回になるまで繰り返す．比較実験として行ったヘキサデカンの実験では、ステアリン酸を添加したヘキサデカンの代わりにヘキサデカンのみを滴下し、以降同様の手順で実験した．

3. 実験結果および考察

Figure 3 はヘキサデカンを滴下した状態の接触面内の反射率分布を基準とし、接触部内を平均化した反射率変化を示す．グラフの灰色の領域は接触状態、白の領域は非接触状態を示す．まず、ヘキサデカン+ステアリン酸の試料油を滴下した結果(黒点のプロット)に着目すると、接触回数の増加にともなって反射率が増加していることが確認できる．一方で、比較として行ったヘキサデカンのみでの実験結果では全体の傾向としての反射率の増加は見られず、横ばいであることが分かる．反射率の増加量は接触面内における吸着量に対応するので、ステアリン酸の有無による吸着膜の形成挙動における有意な差が示された．また、毎回の接触動作において接触直後から除荷直前までの間に反射率の減少が確認できる．これはヘキサデカン油膜が徐々にスクイーズアウトすることに加えて、機械的刺激によって吸着サイトに弱く吸着しているステアリン酸分子が接触面外へ排除されるためだと考えられる．

Figure 4 は Fig. 3 の 400 s, 800 s, 1400 s, 1800 s における吸着膜厚分散を求めた結果である．なお、評価手法は、取得した反射率変化の 2D マップから反射率の上昇が見られたピクセルの反射率情報のみを取り出し、暗電流ノイズのような光学系の反射率分散を取り除いた結果から膜厚分散を求めた．図中の破線は、金属表面にステアリン酸単層膜が形成したと仮定した時の反射率変化の概算値を示す．また、その膜が層状に積み重なっていると仮定した場合の破線を、2 本目、3 本目、4 本目に示した．結果から、膜厚分散はどの時刻においても 1 層目付近に最大値を持つことが分かる．また、概算した各層の反射率変化量付近にヒストグラムのピークが見られる．これは、1 層、2 層、3 層と離散的な膜厚分布が生じるタイプの多層吸着のモデルを仮定すると説明ができる．

Figure 5 は Fig. 4 の結果をもとにピークフィットを行い、各層の面積強度の時間変化をプロットした結果である．ここでは、多層膜吸着をしているという仮定のもとに、概算した反射率変化量(Fig. 4 の破線)をピーク位置に取った．この結果より、どの層においても時間経過による面積の増加が確認でき、その増加率は次第に減少している．BET の多層吸着理論において、一定の濃度環境ではどの層においても一つ下の層に対する被覆率比は等しくなるので定性的には一致し、今回の方法論の確からしさが伺える．

4. 結言

本研究では、従来銅を始めとした限られた金属にしか適用されてこなかった SPR 法を用いた表面観察に対し、銅に鉄を蒸着することによって、鉄表面でも同様の観察結果が得られるのか試行した．その結果、銅のみの場合に対しておよそ半分の実験感度を有する厚さ約 5 nm の鉄膜においても、十分吸着量の評価が行えることを確認できた．また、より詳細な検討は必要だが、一般的な多層膜吸着のような特徴を有する結果が得られた．

5. 参考文献

- 1) 山口・前川・糸魚川・中村：マイクロ・ナノシンポジウム, 28pm1-F-6 (2015)．
- 2) 前川・糸魚川：トライボロジスト, 64, 11 (2019), 673-678．

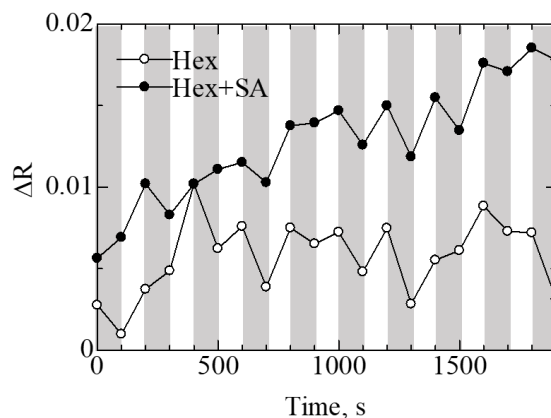


Fig. 3 Result of observation

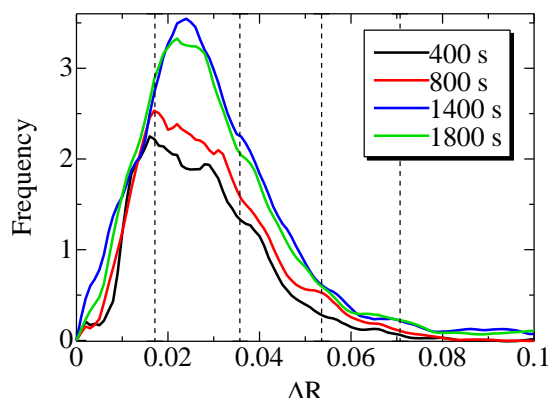


Fig. 4 Time variation of distribution of film thickness

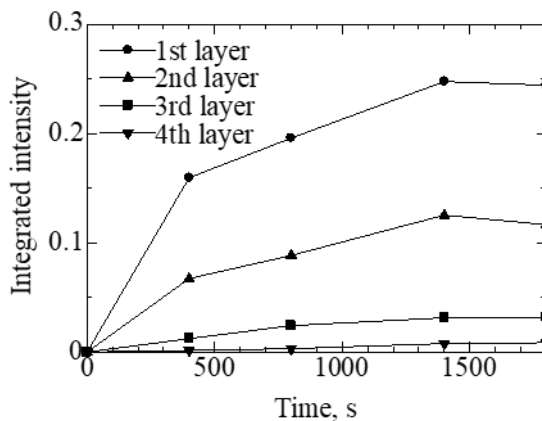


Fig. 5 Time variation of Integrated intensity of each adsorption layer