

ODS 自己組織化单分子膜表面における動的濡れ性の評価

Evaluation of dynamic wettability of ODS self-assembled monolayer surface

近本将

指導教員 吉田 直哉, 大倉 利典

工学院大学 先進工学部 応用化学科 機能性セラミックス化学研究室

キーワード：濡れ性，自己組織化单分子膜，酸化分解，表面エネルギー

1. 緒言

近年、機能性材料の固体表面に機能を付与することが注目されており、その中でも濡れ性の制御技術が注目されている。濡れとは、固体表面への液体の付着のしやすさである。静的濡れ性の評価として接触角がある。静的濡れ性の制御は容易になってきているが、実際には接触角が大きく濡れにくい表面であるにも関わらず、固体表面を傾けても液滴が付着したまま転落しないケースがある。材料設計・開発では液滴の除去性が重要視されており、接触角だけでは材料の評価は不十分である。液滴除去性の評価として転落角がある。

表面粗さがなく均一な表面では 3 相界面の力の釣り合いから Young の式が成り立つ。固体表面が粗さを持ち、液滴が噛みこむ場合には Wenzel の式が成り立つ。複数の成分がある場合、界面に空気を噛みこんだ固体と空気の複合構造の場合には Cassie の式が成り立つ。

動的濡れ性の評価には転落角及び転落挙動がある。転落角は液滴が前端点と後端点が動き始めるときの基板角度のことである。化学的・物理的不均一性が影響を及ぼしていると考えられている。

転落角に関して Furmidge の式①が成り立つ。液量が一定の場合、表面張力と接触角ヒステリシス(前端点 θ_A と後端点 θ_R の余弦の差)に比例する。

$$mg \sin \alpha = w\gamma_L (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad ①$$

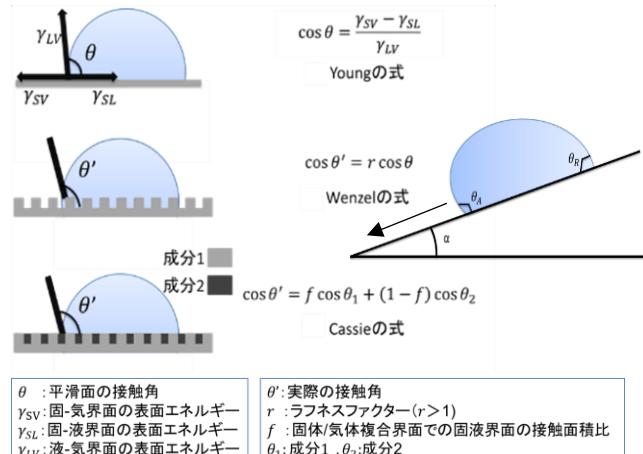


Fig. 1 接触角、転落角モデル

表面エネルギーを求める方法として Owens-Wendt 法があげられる。この場合、表面エネルギーは分散力項、極性項、水素結合項の 3 種類の和として求められる。分散力項のみが存在すると考えられる飽和炭化水素のデカンを用いて分散力項を求め、分散力項と極性項が関与していると考えられるジヨードメタンを用いて極性項を求め、さらにイオン交換水を用いて水素結合項を求めることが出来る。

Table 1 各溶液の分散力項、極性項、水素結合項

物質名	分散力項 (γ_{sp}^d)	極性項 (γ_{sp}^p)	水素結合項 (γ_{sp}^h)	表面 エネルギー (mN/m)
デカン	23.9	0	0	23.9
ジヨードメタン	46.8	4	0	50.8
イオン交換水	29.1	1.3	42.4	72.8

$$\begin{aligned}
 \text{デカン} \quad & \gamma_{SV}(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d * \gamma_{LV}^d} \\
 \text{ジヨードメタン} \quad & \gamma_{SV}(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d * \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p * \gamma_{LV}^p} \\
 \text{イオン交換水} \quad & \gamma_{SV}(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d * \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p * \gamma_{LV}^p} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^h * \gamma_{LV}^h} \\
 \text{表面エネルギー} \quad & \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^h = \gamma_{SV}
 \end{aligned}$$

本研究では、オクタデシルトリエトキシシラン(ODS)を用いて自己組織化单分子膜(SAM)を作製し、UV-オゾン処理した表面に対して3種類の液滴を用いて、表面エネルギーが動的濡れ性に与える影響を調べることを目的とする。

2. 実験

水を飽和させたキシレンにODSを25 mmol/Lの濃度になるように溶解させ、これを浸漬溶液とした。基板は2×3 cmのサイズに切断したシリコンウエハを用いた。シリコンウエハ基板はイオン交換水にて洗浄した。その後、乾燥させた。UV-オゾン照射装置を用いて20分間行った。洗浄したシリコンウエハを上記で作製した浸漬溶液に4日浸漬した。浸漬後、サンプルをジクロロメタン、アセトン、イオン交換水を順に用いて洗浄を行った。100°Cで1時間乾燥し、ODS-SAMを得た。作製したODS-SAMに対して3種類の溶液(ジヨードメタン、水、デカン)の接触角(水滴重量3 μL 5点)、転落角(水滴重量30 μL 3点)を測定した。その後、UV-オゾン処理を30秒、60秒、90秒行い、同様に濡れ性を測定した。その結果を用いてOwens-Wendt法で各項のエネルギーを計算した。

3. 結果及び考察

Fig. 2に示したように、酸化分解によって緩やかに水接触角が低下した。水接触角が低下したのは、表面エネルギーが大きくなつたからである。また、Cassieの式を用いて酸化分解率を求めるに約5%であった。水滴転落角は、表面の粗さの変化が小さいことから大きな変化はみられなかつた。

Fig. 3に示したように、Owens-Wendt法の結果では、極性項、分散力項が増加したことから表面エネルギーも増加した。また、水素結合項は変化がなかつた。

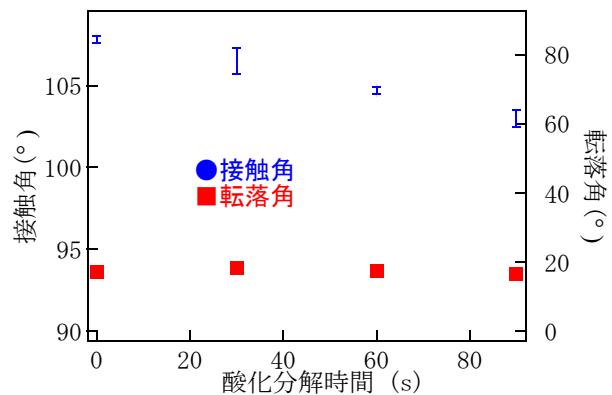


Fig. 2 酸化分解によるイオン交換水の濡れ性

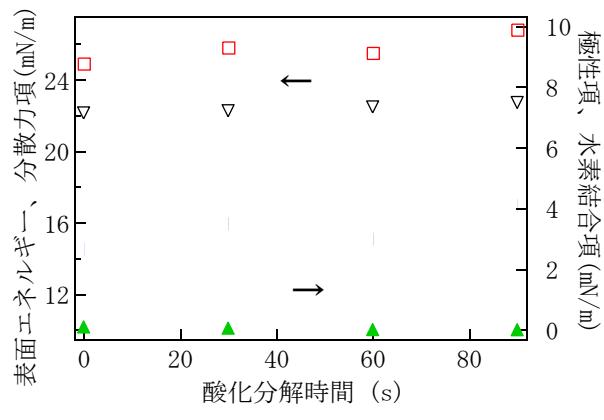


Fig. 3 酸化分解による表面エネルギーの変化

4. まとめ

平滑なODS-SAMを作製し、表面を酸化分解した結果、緩やかに水接触角が低下した。また、Cassieの式を用いて酸化分解率を求めるに約5%であった。酸化分解率を変化させた場合、水素結合項の変化はなかったが極性項、分散力項が増加したことから表面エネルギーは酸化分解率が増加するにつれて大きくなつた。一方で転落角の変化がないことから、表面エネルギーが動的濡れ性に及ぼす影響は少なかつた。

5. 参考文献

中島章, 固体表面の濡れ性の制御, 内田老鶴園, 2007