

インクジェット 液滴による微小固体の表面自由エネルギーの測定 Surface free energy analysis by using small droplet ejected with ink-jet

北陸先端大¹, 慶應義塾大学², 科学技術振興機構(JST)さきがけ³, JST ERATO 下田ナノ液体プロジェクト⁴

◎深田和宏¹, 酒井隼人², 羽曾部卓^{2,3}, 増田貴史⁴, 下田達也^{1,4}

JAIST¹, Keio Univ.², PRESTO, JST³, ERATO SHIMODA Nano-Liquid Process Project, JST⁴

◎Kazuhiro Fukada¹, Hayato Sakai², Taku Hasobe^{2,3}, Takashi Masuda⁴ and Tatsuya Simoda^{1,4}

E-mail: kazu-fuka@jaist.ac.jp

1. 背景と目的

ポルフィリンなどの有機材料の自己組織化パターンを評価する方法として、TEMグリッド上で溶液を乾燥させ発生した自己組織化パターンを TEM で直接観察する方法が報告されている。[1] しかし基板となる TEM グリッドは直径 3mm の円形で非常に小さいため、その表面自由エネルギーの測定がなされることなく実験が行われている。我々はインクジェット液滴による微小固体の表面自由エネルギー測定を考案することにより TEM グリッドの表面自由エネルギーを測定した。そして表面自由エネルギーが異なる 2 種類の TEM グリッドを用いることで異なる自己組織化パターンが発生することを確認したので報告する。

2. 実験方法

表面張力が既知の液体での接触角と (1)の Young-Dupre の式から系の付着仕事算出できる。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = W_A \quad \dots(1) \quad \gamma_L: \text{液体の表面張力} \quad \theta: \text{接触角} \quad W_A: \text{付着仕事}$$

一方、表面自由エネルギーが van Oss の理論[2]に基づいて(2)のように表せるとすると、(1)と(2)を組み合わせた(3)の方程式を用いることで固体の表面自由エネルギーとその成分を算出することができる。

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad , \quad \gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad \dots(2) \quad \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}\right) \quad \dots(3)$$

γ^{LW} : 分散成分項、 γ^{AB} : 酸塩基項、 γ^+ : アクセプターパラメータ、 γ^- : ドナーパラメータ

TEM グリッド上の接触角測定にはマイクロジェット製 DropMeasure800BSD を使用した。この装置により純水、ジヨードメタン、エチレングリコールの微小液滴(10 pl~100 pl)を TEM グリッド表面上に着弾させ接触角測定を行うことで表面自由エネルギーを算出した。使用した TEM グリッドは Ted pella 社製 Carbon Type-B(直径 3 mm の円形)を使用し、購入後未処理のもの(以後未処理品と呼ぶ)と表面にフッ化アルキルシラン(FAS-17)の単分子膜を化学気相法で製膜を行ったものの 2 種類を用意した。表面自由エネルギーが判明した二種類の TEM グリッド上にポルフィリン六量体 [(H₂PAC₁₅)₆TPh]のトルエン溶液 20 μM を 20 μl(直径 4mm 程度)滴下し自然乾燥させた後、乾燥模様を TEM で観察した。

3. 実験結果

TEM グリッドの表面自由エネルギー測定結果を Table 1 に示す。Table 1 より未処理品は表面自由エネルギーが 42.4 mJ/m²を示した(純水との接触角 71.0°)。これは一般的なプラスチックと同等の値である。FAS-17 処理品は 10.8 mJ/m²を示し、未処理品と比較して大幅に低エネルギー化しており撥液状態となっている(純水との接触角 109°)。

TEM グリッド上に滴下した(H₂PAC₁₅)₆TPh のトルエン溶液の自己組織化パターン観察結果を Fig 1 に示す。Fig 1(a)では(H₂PAC₁₅)₆TPh の比較的規則的で微細なパターンが確認できる。(b)で白い部分は TEM グリッド表面で黒い部分は(H₂PAC₁₅)₆TPh 溶質の塊である。FAS-17 処理品ではパターンは現れず、溶質が集まり固化しているのみである。以上の結果から TEM グリッドの表面自由エネルギーを変えることにより(H₂PAC₁₅)₆TPh の自己組織化パターンが変化していることを確認した。このことより表面自由エネルギーを定量的に測定することは自己組織化パターンを制御するのに有効な情報を提供する手段といえる。

Table1. Surface free energy components of TEM grid

TEM grid	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ_{tot} (mJ/m ²)
as received	35.7	1.4	8.07	42.4
FAS-17	8.79	2.14	0.47	10.8

参考文献

[1] Taku Hasobe, et al, Chem. Commun. 46 (2010) 889-891

[2] C. Della Volpe, et. al, Journal of Colloid and Interface Science 271 (2004) 434-453

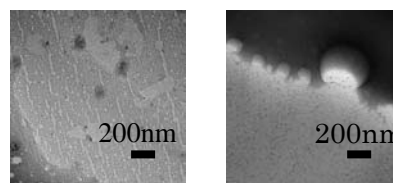


Fig 1. TEM images of (H₂PAC₁₅)₆TPh patterns. (a) as received (b)after modified FAS-17