水面上に形成した単粒子膜内の粒子配列構造評価の試み

An Approach for Evaluation of Ordered Particle Structure in Particulate Monolayer Film Formed on Water Surface

宍戸 昌広, 北川 大輔

Masahiro Shishido, Daisuke Kitagawa

Received 22 April 2008 ; Accepted 22 May 2008

A simple and easy method for evaluation of ordered structure of hydrophobic particles in self-assembled particulate monolayer films formed on water surface was proposed. The degree of ordered structures were evaluated by measuring the drag force exerting on a thin needle when it was moved transversely along the particle film by immersing the needle tip in the film. Two types of $0.8\mu\text{m}$ Stöber particles having different surface hydrophobicity were used as samples. By spreading the ethanol suspensions of these surface treated samples over a water surface, the particle films were prepared. A quartz needle with the diameter of $450\mu\text{m}$ was vertically stuck into the particle film and dragged transversely at a constant velocity along the particle film. As a result, periodical strong drag force peaks were observed for the well-ordered particle films, while the weak and random drag force peaks were obtained for disordered particle films.

Keywords : Particulate monolayer film, Self-assembled particle film, Ordered particle structure, Drag force

1. 緒 言

数ミクロンからサブミクロン程度の粒子を固体基板表面に一層で規則配列させた粒子膜は、フォトリソグラフィ結晶の構成単位として、その光学的特性の検討が報告されている¹⁻³⁾。さらに、こうした単層の粒子膜は、光の散乱フィルターや構造色材料など様々な用途への検討も進められている。このような利用を目的にした場合には、大きな面積で低欠陥の単層粒子膜を作製する必要があるが、配列メカニズムに基づいた製造プロセスの最適化などに問題を抱えており、いまだに大面積膜を再現性よく製造できるまでには至っていない。

こうした基板上単層粒子規則配列を作製するための手法として、疎水性粒子の懸濁液を水面上に展開した際に、水面上に形成される粒子の2次元規則配列

構造を利用する手法がある¹⁻⁶⁾。このような手法を利用した粒子膜の形成に関する研究は、Langmuir-Blodgett膜の製法と同様に、水面上の粒子膜をバリアで圧密化した後に基板に転写している。一方で我々は、粒子懸濁液を水面に供給する際の界面流動が粒子膜の圧密化に寄与するために、バリアによる機械的な圧密化を行わなくても規則配列粒子膜が形成でき、水面上での成膜と基板への転写が連続的に可能であることを報告した⁷⁾。水面上における粒子の配列規則性は、界面流動の強さと粒子間に働く凝集力とのバランスで決定され、水面上の粒子の配列構造は、ほぼそのまま基板上での転写粒子膜へと受け継がれる。

水面上に形成された粒子膜内の粒子の凝集構造に関する情報をin-situで得られることは、粒子膜の連続成膜プロセス構築のために有用であると思われる。こうした異相界面における膜構造に関する情報を得るためには、光を利用する手法が一般的であるが、ここでは一つの試みとして、水面上の粒子膜に突き刺した細いニードルを一定速度で掃引する際に、ニードルに働く抗力の変化を測定するという機械的手法を検討

山形大学 大学院理工学研究科 物質化学工学分野
(〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16) TEL 0238-26-3166
Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Yamagata University
(4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

Fig. 1 Principle of measurement

してみた。ここでは、測定原理と測定例を示すことにする。

2. 測定原理

測定原理の概略を Fig. 1 に示した。図に示すような、中ほどに回転軸と、先端に細いニードルとを取り付けた、細い軽量のロッドが測定用のプローブとなる。プローブ先端に取り付けたニードルを水面上に形成した粒子膜に突き刺して、回転軸を含めたプローブ全体を一定速度で掃引する。掃引することでニードルには粒子膜からの抗力が働き、プローブロッドは回転軸周りにわずかに傾くことになる。このときのプローブロッドの傾きを検知し、回転軸周りの回転モーメントの釣り合いによりニードルに作用する抗力を図中に示した式で評価することで粒子膜内での粒子の凝集状態に関する情報を得るものである。厳密にはプローブロッドの質量も全て考慮に入れる必要があるが、今回はカーボン製の極く軽量のロッドを用いたこと、このような原理に基づいて粒子膜の構造に関する情報が得られるかどうかを検討することを目的としたため、プローブロッドの質量は無視することにした。できるだけ小さな力を測定するためには、回転軸部分での摩擦抵抗を極限まで低減させること、プローブロッドの質量を出来るだけ小さくすること、図中の l_2 を長くし、 l_1 と m との積を小さくすることなどが必要となる。

3. 実験装置

上記の測定原理に基づいて、プローブロッドのわずかな傾きを検出するための方法の概略を Fig. 2 に示し

た。ニードルの付いた細いプローブロッドとその軸受け部全体をステッピングモータで一定スピードで水平に移動させる。先端のニードルが粒子膜を割って進むときにニードルに働く抵抗力によって、プローブロッドは傾く。その傾斜角を測定することで、探針に働く抵抗力が評価できることになる。プローブロッドのわずかな傾斜を検知するために、1 ユニットの幅が $14\mu\text{m}$ の光センサが2160個並んだ、光センサーアレイと発光ダイオード (LED) を用いた。LED からの光によるプローブロッドの影がセンサーアレイに落ちるようにしておき、プローブロッドが傾くと共にセンサー上に落ちる影が移動する。センサーアレイからの出力を走査することで影の移動距離が測定できる。ニードルとして何を使うかは重要な問題であるが、ここでは最初の試みとして直径 $450\mu\text{m}$ の石英の丸棒を使用した。粒子径に対して大き過ぎるサイズではあるが、軸受け部の摩擦抵抗の低減にまだ改善の余地があり、抗力に対する感度がそれほど高くないため、粒子膜からのある程度以上の抗力がニードルに働くように、このようなサイズのニードルを使用した。

実際の装置の外観と概略を Fig. 3 に示す。プローブロッドとしては、カーボン製の釣り竿の細い先端部分を流用した。Fig. 2 の l_1 , l_2 はそれぞれ3cmと25cmとし、ロッドに取り付けた重りは2gとした。

4. 実験方法

試料として、平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ 、CV 値 2.8% の Stöber シリカを合成して用いた。合成にはサーモレギュレーター付恒温槽中に設置した、水銀シール付の攪拌機、冷却管、窒素導入管を備えた三口フラスコを

Fig. 2 Measurement method

使用した。まず、アンモニアとエタノールと水の混合溶液の入った三口フラスコを恒温槽中に設置し攪拌しておく。次に、テトラエチルオルソシリケート (TEOS) とエタノールの混合溶液を三口フラスコに投入し、攪拌混合し、窒素雰囲気下で反応を開始させた。反応温度は 25℃、反応時間は 6 時間とした。反応終了後は、大量のメタノールを加えて反応を停止させた。なお、反応系は水-エタノール系であり、反応器内のエタノール中での、基準となる試薬濃度はそれぞれ TEOS; 0.3 mol/l, 水; 7.3 mol/l, アンモニア; 1.5 mol/l である。こうして合成したシリカ粒子をエタノール中、ならびに、シランカップリング剤であるトリメチルクロロシラン (TMCS) の 1 wt% エタノール溶液中に一昼夜浸漬し、表面を疎水性とした。エタ

ノール中に浸漬することで、アルコキシ化反応によりシリカ表面にエチル基が導入される⁸⁾。それぞれの溶液中に、酸化膜を付けたシリコンウェハを浸漬し、処理後の表面の水との接触角を測定したところ、30° および 80° であった。調製した疎水性粒子を 10 mg/ml のエタノール懸濁液として、20 μl/min で直径 66 mm (気液界面積: 34.2 cm²) のシャーレの水面上の中心位置に供給して粒子膜を形成させた。直角に曲げたステンレス管の先端をシャーレ中心の水面のわずかに上方に設置して、ここから懸濁液を供給した。懸濁液供給中はマランゴニ対流による界面流動が観察され、この界面流動によって水面上の粒子がシャーレ壁面に押し付けられ、ドーナツ状に粒子膜が形成され、供給管を設置した液面の中心に向かって粒子膜部分が拡

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 4 Particulate films on water surface and their SEM images

がって、最終的に水面全部が粒子膜で覆われる⁷⁾。液面が粒子膜で全て被覆された時点で供給を停止した。なお、水面上に粒子膜を形成させるための所要時間は疎水性の低い（接触角 30° ）サンプルの場合で約 15 分、疎水性の強いサンプルの場合には約 10 分であった。水面上が単層の粒子膜で覆われるものと仮定すれば、供給粒子による水面の被覆率は接触角 30° のサンプルの場合が約 90%，接触角 80° のサンプルの場合が約 60% 程度となる。こうして作製した水面上の粒子膜にニードルを突き刺し、 $300\mu\text{m/s}$ で掃引し、その際の抗力を測定した。

5. 実験結果および考察

Fig. 4 に、水面上での粒子膜の様子と基板上に転写した後の SEM 画像を示す。水面上の粒子膜には Bragg 回折による干渉色が認められる。この干渉色が明瞭なほど粒子配列規則性が高い。同じ干渉色の部分が、いわゆる単結晶膜の部分である。干渉色の異なる部分との境界が結晶ドメインの境界となる。SEM 画像は、懸濁液供給位置とシャーレ壁面との中間位置で、基板の転写面が供給位置を通る直径に沿うように浸漬して転写した場合のものである。なお、予め検討した結果では、粒子膜はどの場所から転写した場合で

も単層膜であり、さらに、それら SEM 像には肉眼的にはほとんど差異を認められなかった。Fig. 4 は、そうした平均的な配列構造を示したものである。エタノールで処理した比較的低疎水性の粒子による粒子膜は配列規則性が高く、一方 TMCS で処理した疎水性の強い粒子による膜は配列規則性が低いことが分かる。

これら二つの粒子膜についてニードルに作用する抗力を測定した結果を、Figs. 5, 6 に示す。グラフの横軸はプローブロッドの掃引距離であり、縦軸はニードル部分に作用する粒子膜からの抗力である。なお、抗力は Fig. 1 中に示した式により算出した値である。比較のために粒子膜のない状態で水中を掃引したところ、 $0\sim 5\text{nN}$ ほどの抗力値が得られた。したがって、今回の測定で得られた数値は粒子膜による抗力とその抗力を生み出す膜中の粒子の配列構造や凝集力を反映しているものと考えることが出来る。しかし、得られた値は、回転軸の摩擦などの装置依存性があり、その絶対値と粒子膜中の粒子の凝集力を直接関係付けることは現時点では出来ない。得られた抗力値の相対的な大小関係から、粒子膜中の粒子の凝集構造の粗密などに関する情報が得られるに過ぎない。今後は、この抗力値と粒子膜中の粒子の配列規則性や凝

Fig. 5 Measured drag force for well-ordered particle film

Fig. 6 Measured drag force for disordered particle film

集力などを関係付けるためのモデルの考案が必要である。

図中の粒子膜の状態を示した画像の中のA, B, C, Dはニードルにより粒子膜を切った位置を示したものである。図中に示すように、A, Cは粒子膜の中心を通るように掃引した場合であり、B, Dは半径の半分的位置をA, Cに対して平行に掃引した場合である。

Figs. 5, 6を比較することで、配列規則性の良好な粒子膜の場合には、抗力の測定結果に周期的にピーク値が出現することが分かる。さらに、配列規則性の高く、粒子密度の高い粒子膜の方が抗力の値が大きい。また、掃引した後の水面上の粒子膜の状態であるが、掃引箇所附近をガラス基板に転写後にSEM観察を試みたが、単層の粒子膜が観察されたのみで、別途観察した掃引前の転写粒子膜との明らかな差異は認められなかった。全く同じ箇所の配列構造を掃引前後で比較できないために断言はできないが、ニードルで掃

引した粒子膜にはほとんどその痕跡は残らないものと考えられる。その原因については現時点で明確ではない。

今回使用したニードル直径は粒子径の560倍という極端に大きなものであり、粒子スケールで見れば、粒子膜中をバリアのような平板が移動していくのと同様であると思われる。粒子膜中に粒子が2次元の最密充填状態で存在していれば、ニードルによって圧密化された粒子膜からの反作用によってニードルには抗力が作用し、さらに圧密化が進めば粒子膜は破壊され、破壊された粒子膜の断片はニードル外面に沿ってニードル後方に移動していく。こうしたことが繰り返される結果、規則配列膜を対象とした場合 (Fig. 5) には、周期的な抗力ピークが現れたのだと考えられる。さらに、このピーク値が粒子膜の機械的強度を表すパラメータとなる。疎水性の強い粒子で形成された粒子膜 (Fig. 6) の場合には、粒子間に多くの空隙が存在し、ニードルで押された粒子が移動して入り込むため

の場となるために、ニードルに作用する抗力が小さくなり、Fig. 5に比較して小さなピーク値が得られたものと考えられる。なお、図中に現れるピークが同一形状なのは、受光素子アレイによるデジタル的測定方法であることも理由として考えられる。また、Figs. 5, 6共に、ニードルによる粒子膜の掃引位置が異なる場合に測定された抗力に差異が認められる。粒子膜は基本的に単層であるため、この抗力の差異の原因としては、膜中の粒子密度のわずかな違いや、ニードルを引き戻す際に粒子膜をジャッキによって上下させた際の揺れの影響などが考えられるが、現状では明確ではなく、今後検討していく必要がある。

このように太いニードルを使用しても、粒子膜中の粒子の凝集状態に関する情報がある程度得られることが分かった。抗力の大きさ（ピーク高さ）、ピーク周期などの情報と膜中での粒子の凝集状態を結びつけるためには、粒子間の相互作用、粒子とニードルとの相互作用、粒子と水面との相互作用などを考慮したモデル構築が必要になるものと考えられる。また、装置自体も軸受け部の摩擦抵抗の低減、さらに細いニードルの採用など種々の改善が必要である。

6. 結 言

水面上に形成された、疎水性粒子の自己集積化単層粒子膜中の粒子の凝集構造を比較的広い範囲で簡便に測定する方法として、粒子膜中に細いニードルを突き刺し、それを一定スピードで掃引することでニードルに掛かる抗力を測定する手法を提案した。

表面の疎水性の程度の異なる2種類の直径0.8 μ mのStöberシリカ粒子を試料として水面上に粒子膜を作製し、その粒子膜を0.45mmの直径のニードルで割り進む際の抗力を測定した。その結果、抗力の大小関係や周期性のあるピークの出現など、粒子膜中の粒子の凝集状態に関する情報が得られることが分かった。

今後は、装置の改良と、得られたデータと膜中の粒子の凝集力ならびに配列状態との理論的整合性などを検討する必要がある。

〔謝辞〕本研究は、「材料技術の知識の構造化プロジェクト」(H13~H16)の展開実験の一つとして行われたものである。NEDOならびにプロジェクト関係者に謝意を表する。

Nomenclature

F	: drag force exerted on the probe needle (N)	l_1, l_2	: distances from pivot point (m)
g	: gravitational acceleration (m/s ²)	m	: weight (kg)

References

- 1) van Duffel, B., R. H. A. Ras, F. C. De Schryver and R. A. Schoonheydt: "Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal", *J. Mater. Chem.*, **11**, 3333-3336 (2001)
- 2) Szekeres, M., O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons and I. Dékány: "Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method", *J. Mater. Chem.*, **12**, 3268-3274 (2002)
- 3) Szekeres, M., O. Kamalin, P. G. Grobet, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons and I. Dékány: "Two-dimensional ordering of Stöber silica particles at the air/water interface", *Colloids and Surfaces A*, **227**, 77-83 (2003)
- 4) Horvolgyi Z, S. Nemeth and J. H. Fendler: "Monoparticulate layers of silanized glass spheres at the water-air interface: Particle-particle and particle-subphase interactions", *Langmuir*, **12**, 997-1004 (1996)
- 5) Horvolgyi, Z., S. Nemeth and J. H. Fendler: "Spreading of hydrophobic silica beads at water air interfaces", *Colloids and Surfaces A*, **71**, 327-335 (1993)
- 6) Fendler, J. H. and I. Dékány, Eds.: "Nanoparticles in Solids and Solutions", pp. 1-15, NATO ASI Series (1996)
- 7) Shishido, M. and D. Kitagawa: "Preparation of ordered mono-particulate film from colloidal solutions on the surface of water and continuous transcription of film to substrate", *Colloids and Surfaces A*, **311**, 32-41 (2007)
- 8) Shioji, S., K. Tokami and H. Yamamoto: "Surface Alkoxylation of Silicas by Mild Reactions with Alcohols", *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **65**, 728-734 (1992)