

## 簡易気相成膜法によるプローブへの SAM 形成と液中表面力測定への応用

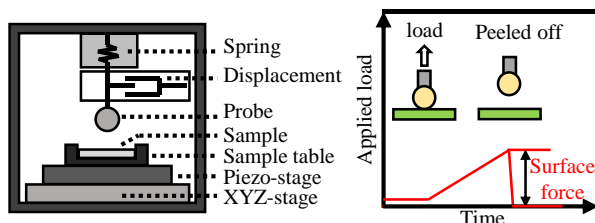
東京都立大学 ○佐藤颯気, 高嶋健, ◎金子 新, (株) エリオニクス 小林隼人, 長谷川真之, 島義和

### 要旨

本研究では、密閉容器とオープンを使用した簡易気相成膜法により、表面力測定用のプローブ表面に自己組織化単分子膜 (SAM) を形成し、同プローブを使用した液中での表面力測定を試みている。直径 1mm のプローブ用ガラス球に APTES または OTS の SAM を成膜することに成功し、液相成膜法よりも均一膜が得られる条件を見出した。また、同プローブでガラスやポリスチレンの表面力が液中で測定できることを実証した。

### 1. 緒言

物体間の表面力 (吸着力) は、ナノインプリントの金型離型性などマイクロ/ナノ工学分野において重要な特性である。さらに、最近ではステントなどの医用材料でも、タンパク質の吸着力の定量的評価が求められている。長橋らは表面エネルギーの異なる複数の球状プローブを使用し、測定した表面力と JKR 理論を組み合わせた、任意二表面間の表面力間接測定を開発した<sup>1)</sup>。同手法では基材となるガラス球に自己組織化単分子膜 (SAM) を形成して表面エネルギーを変えているが、窒素環境下での浸漬またはコンタクトプリントを行っており、安定した成膜には高度な技能が必要である。さらに、上記の間接測定法は大気または真空下でのみ実証しており、液中での適用例はない。そこで、本研究では、大気環境で成膜が可能な簡易気相成膜法でプローブへの SAM 形成を試みるとともに、液中での表面力間接測定の有効性を検証することを目的としている。



(a) Device configuration (b) Measurement process

Fig. 1 Surface force analyzer

### 2. 簡易気相成膜法による SAM 成膜条件探索

簡易気相成膜法は、密閉容器とオープンを用いた成膜法であり、ほぼ大気環境で成膜が可能である<sup>2)</sup>。図 2 に示すように、OH 基で終端させたガラスプローブ (1mm) を SAM 溶液とともに密閉容器へ入れ、一定時間加熱する。密閉容器内部の SAM 溶液が気化し、プローブ表面の OH 基と化学反応することで表面に固定化され、SAM 分子の末端基に覆われる。加熱時間の増加にともない、プローブ表面に固定化される SAM 分子の数は増加し、単分子膜が形成される。しかし、本研究で用いる 3-アミノプロピルエトキシシラン (APTES) とオクタデシルトリクロロシラン (OTS) の同手法による実証例はないため、加熱温度、成膜時間、およびモノマー濃度の 3 つをパラメータとして、ガラス基板 (ソーダ石灰ガラス) へ成膜を行い、条件最適化を試みた。主な成膜条件は表 1 に示すとおりである。なお、作製した SAM は濡れ性 (水接触角) と AFM で評価した。

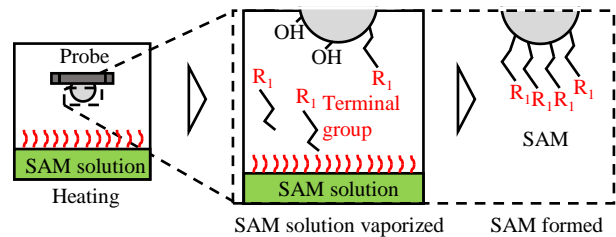


Fig. 2 SAM formation by simplified vapor-phase deposition

Table 1 SAM deposition conditions

|                     | APTES                              | OTS                              |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Temperature         | 100 °C                             | 150 °C                           |
| Deposition time     | 0.5~2.5 h                          | 0.5~4.5 h                        |
| Monomer and solvent | APTES (0.1 mL)<br>Toluene (0.7 mL) | OTS (0.1 mL)<br>Toluene (0.4 mL) |

図 3 に実験結果の一例である成膜時間と水接触角の関係を示す。いずれも成膜時間の増加とともに水接触角は増加し、APTES は 1.5h 以降、OTS は 4h 以降にそれぞれの末端基で覆われた水接触角に飽和した<sup>3)</sup>。

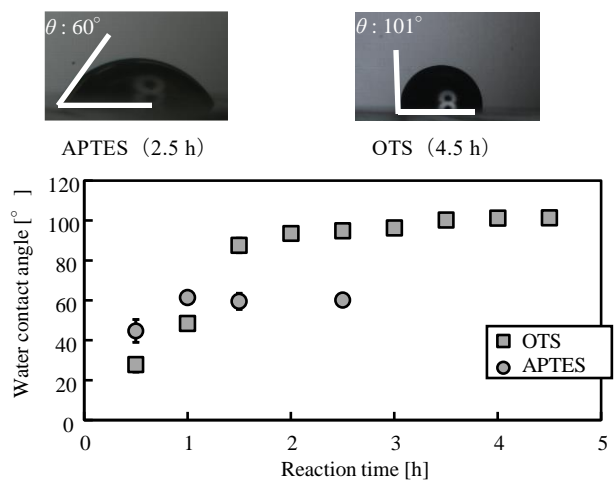


Fig. 3 Relationship between deposition time and Water contact angle of SAMs

図 4 に APTES-SAM 成膜後の AFM 観察結果の一例を示す。なお、同表面は図 3 で示した成膜時間 2.5h のものである。

APTES-SAM は成膜後も表面は平滑であり、その表面粗さはガラス基板と同程度であった。図には示していないが接触角飽和後であれば OTS-SAM も同様であった。また、FT-IR 分析により APTES-SAM 特有のピークが確認できた。以上から、図 3 で示した接触角飽和値以降では所望の SAM が作製できることが明らかとなった。以降では成膜時間 2.5h の APTES、および 4.5h の OTS を採用した。

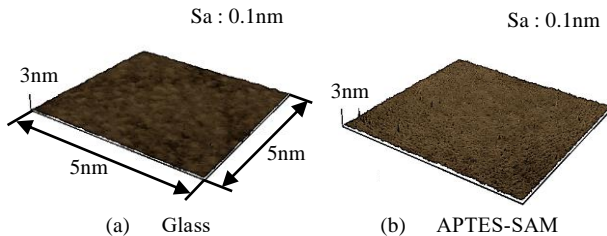


Fig. 4 AFM images of glass and APTES-SAMs

### 3. 表面自由エネルギーの異なるプローブの作製

前述のガラス基板での結果をもとに、表面力測定用のガラスプローブへ APTES-SAM および OTS-SAM を成膜した。図 5 に成膜後のプローブ表面の表面自由エネルギーを示す。表面自由エネルギーは、インクジェットで着滴させた微小液滴（純水、ジヨードメタン）の接触角から算出したものである。APTES-SAM と OTS-SAM の表面自由エネルギーはガラスよりも小さく、従来法（浸漬またはコンタクトプリント）の場合よりも大きくなった。その数値は参考値（文献値）<sup>4)</sup>により近くなり、従来法よりも簡易気相成膜法の方が適切であったと考えられる。それらの違いは SAM の被膜率と相関があると考えられる。

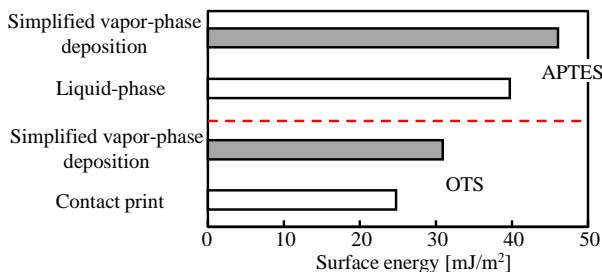


Fig. 5 Characteristics of probes

### 4. 任意二表面間の液中表面力評価

前章で作製したプローブを使用して、液中での任意二表面間の表面力の間接測定法を試みた。長橋らの間接測定法のアルゴリズムを以下に簡潔に示す。2つの試料を2種のプローブによる表面力の測定結果 ( $F_{1a} \sim F_{2b}$ )、プローブの表面自由エネルギー ( $\gamma_1^d \sim \gamma_2^d$ )、そして JKR 理論と接着仕事のフォークス式から、表面力  $F_{ab}$  は(1)式で求められる<sup>1)</sup>。

$$F_{ab} = \frac{1}{3\pi R} \cdot \frac{F_{1a}F_{1b}\gamma_2 - (F_{1a}F_{2b} + F_{2a}F_{1b})\frac{W_{12}}{2} + F_{2b}F_{2a}\gamma_1}{\gamma_1^d\gamma_2^d - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_1^p\gamma_2^d\gamma_2^p} + \gamma_1^p\gamma_2^d} \quad (1)$$

本研究では、ガラスと PS の水中での表面力を対象とし、作製した2種のプローブでガラスおよび PS の表面力測定を行い、ガラス-PS の表面力の間接測定値を算出した。一方で、ガラスプローブで PS の表面力を測定し、上記の間接測定値と比較した。

各試料の表面力の測定結果を図 6 に示す。どちらの試料でも、OTS プローブでの表面力が大きかった。また、ガラス-PS の方がやや大きく、OTS プローブで測定した PS の表面力が 58.6 $\mu$ N と突出して大きい。これらの結果は、OTS と PS の疎水性が強く、水中での表面力が疎水性相互作用を主体としたためと考えられる。それらの測定値から(1)式で算出したガラス-PS 間の表面力の間接測定値は 30.0 $\mu$ N であり、ガラスプローブでの実測値は 14.8 $\mu$ N であった。これらの差は2倍近く、表面力測定における一般的誤差 $\pm 5\%$ を大きく超えていた。先行研究で実証した大気中および真空中の間接測定値と実測値の差が 4.6%<sup>1)</sup>であることを考えると、表面力の主成分が原因であると考えられる。真空中では、van der Waals 力が支配的であると考えられるが、液中では疎水性相互作用や表面電荷による静電気が主体である<sup>5)</sup>。これらについて(1)式では十分に考慮できていないため、今後は液中での間接測定に適用できるようアルゴリズムと(1)式の拡張を進める。

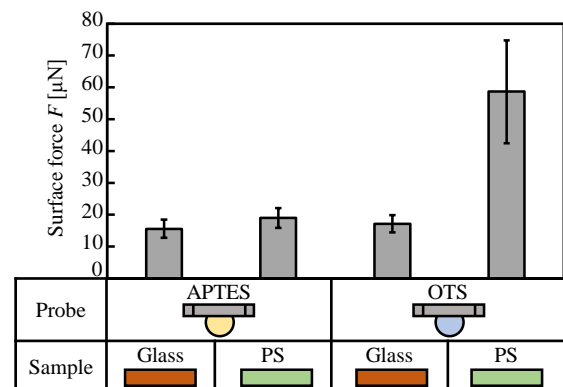


Fig. 6 Surface forces measured using fabricated two probes in water

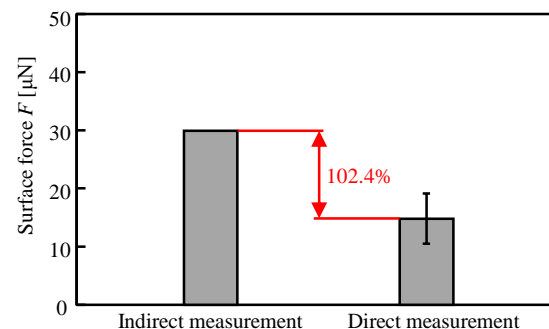


Fig. 7 Indirectly and directly measured surface forces between PS and glass in water

### 5. 結言

簡易気相成膜法により APTES-SAM および OTS-SAM を成膜することに成功した。同 SAM により表面自由エネルギーの異なる2種類のプローブを作製し、ガラスやポリスチレンに対して液中での表面力間接測定を行うことができた。液中測定に対応したアルゴリズムの拡張が必要であることがわかった。

### 参考文献

- 1) 長橋ら, 精密工学会誌, **86**, 1, (2020), 93-98.
- 2) H.Sugimura, et al, J.Photopolym.Sci.Technol. **10** 661 (1997)
- 3) H.Sugimura, et al, Surf. Intef. Anal. **34** 601 (2002).
- 4) D. Janssen, et al, Thin Solid Films, **515**, (2006), 1433-1438.
- 5) 白井ら, 粉体工学誌, **24**, 12, (1987), 42-48.