

高濃度ナノフルイドのナノ薄膜形成と 有機修飾無機ナノ粒子の構造との相関

東北大学 大学院工学研究科機械機能創成専攻 庄司衛太

Correlation between Nanofilm Formation of Nanofluids and the Structure of Organically Modified Inorganic Nanoparticles

Eita Shoji

Department of Mechanical Systems Engineering, Tohoku University

位相シフトエリプソメータおよび干渉反射顕微鏡を開発し、基板上の純溶媒およびナノ粒子を含む懸濁液の接触線近傍のナノ～マイクロスケールの膜厚分布の動的測定から、これら動的濡れの違いを明らかにした。溶媒蒸発を伴わない試料(溶媒はポリジメチルシロキサン, ナノ粒子はポリジメチルシロキサン修飾 SiO_2)を用いた液滴拡張の観測実験では、純溶媒とナノ粒子懸濁液はともに動的接触角は Cox-Voinov 則、先行薄膜長さは断熱先行薄膜理論で表せることが示された。一方、溶媒蒸発を伴う試料(溶媒は *n*-オクタン, ナノ粒子はデカン酸修飾 CeO_2)の液滴縮小過程では、ナノ粒子懸濁液のみ接触線停止(ピンング)が生じ、動的接触角も異なる挙動を示した。また、溶媒蒸発後のナノ粒子堆積層はおよそ 5–20 nm (1–4 粒子程度)の膜厚分布となった。

A phase-shift ellipsometer and an interferometric reflection microscope to measure nano-to micro-scale film thickness profiles near the contact line of pure solvents and suspensions containing nanoparticles on substrates were developed. From the thickness profiles, the differences in dynamic wetting between the samples were clarified. The experiments of droplet spreading without solvent evaporation (the solvent and nanoparticle were polydimethylsiloxane and polydimethylsiloxane modified SiO_2 , respectively) indicated that the apparent contact angle of both pure solvent and nanoparticle suspension reflects the Cox-Voinov law. Moreover, the precursor film length of both fluids follows the adiabatic precursor film theory. The experiments of droplet samples with solvent evaporation (the solvent and nanoparticle were *n*-octane and decanoic acid modified CeO_2 , respectively) showed that the contact line was pinned only for the suspension, and the dynamic contact angle shows different behavior. Moreover, the thickness profiles of the deposited nanoparticle layer after solvent evaporation were approximately 5–20 nm (about 1–4 particles).

1. 緒言

ナノ粒子の高濃度分散液であるナノフルイドは、プリントドエレクトロニクス技術用のナノインクや伝熱媒体をはじめとした多様な応用が期待される新たな機能性流体材料である。プリントドエレクトロニクスのような工学プロセスにおいては、ナノフルイドの

塗布過程の動的濡れの現象理解が極めて重要であるが、近年の電子機器の微細化を鑑みると、ナノフルイドの動的濡れの微視的な現象理解の重要性が高まっている。

これまでナノフルイドの動的濡れ性は広く研究され、純溶媒とは異なる多くの特徴的な挙動が報告されてきた。しかしながら、基板にナノフルイド液滴を滴下した際の液滴の拡張挙動の観察や液滴の直接観察を通じた動的接触角の測定など、その多くが巨視的な研究である。その理由の一つに測定の難しさがある。例えば、ナノフルイドの動的濡れを微視的に調べるには固気液三相接触線近傍の液体薄膜はもちろん、条件や試料によっては接触線の先に存在するナノメートルの膜厚を有する先行薄膜の形状や動きを測定する必要がある。しかし、先行薄膜を含む接触線領域のナノ液膜の動的挙動は、ナノ粒子を含まない純液体でさえも正確に測定することは難しい。

そこで本研究では、位相シフトエリプソメータ¹⁾および干渉反射顕微鏡を新たに開発した。位相シフトエリプソメータと干渉反射顕微鏡はそれぞれナノスケールおよびマイクロスケールの膜厚を有する薄膜の二次元膜厚分布を動的に測定することができるため、先行薄膜を含む動的濡れの微視的挙動を明らかにできる。本研究ではこれら開発した光学系を用いて、純溶媒およびナノ粒子を含む懸濁液の接触線近傍の膜厚分布を観測し、動的濡れの違いを微視的な視点から明らかにする。

2. 実験

本研究では基板上的液滴の動的濡れの観測として、試料滴下時の液滴拡張過程および溶媒蒸発を伴う液滴縮小過程の二つに分けて実験を実施した。液滴拡張実験ではモデル物質として既往の研究で多く用いられてきたポリジメチルシロキサン(PDMS)を溶媒に、ナノ粒子にはPDMS修飾SiO₂ナノ粒子を使用した。ここで、比較的高粘度の不揮発性PDMSを用いることで溶媒蒸発の影響を除去し、溶媒蒸発を伴わない液滴拡張時の動的接触角と先行薄膜長さの接触線速度に対する依存性を測定した。得られた結果を既往の理論と比較し、動的濡れに及ぼすナノ粒子の影響について議論する。一方、溶媒蒸発を伴う液滴縮小実験では溶媒に*n*-オクタン、ナノ粒子には超臨界水熱合成法で合成したデカン酸修飾CeO₂ナノ粒子²⁾を用い、接触半径と動的接触角に加えて溶媒蒸発後の堆積ナノ粒子層の膜厚分布を測定した。

2.1 測定方法

本研究では、位相シフトエリプソメータと干渉反射顕微鏡を用い、動的かつ二次元のナノ～マイクロスケールの膜厚分布計測を行う。これら光学系は条件によって使い分けた。本節では使用した光学系の概要を説明する。

図1と位相シフトエリプソメータ¹⁾の概略図を示す。光源にはHe-Neレーザー(波長:

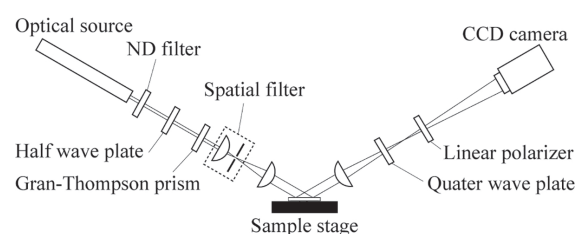


図1 位相シフトエリプソメータの概略図

632.8 nm)と半導体レーザー(波長: 520 nm)のいずれかを使用した。光源より出射されたレーザー光は1/2波長板とグラントムソンプリズムを通過させ、その偏光状態を制御し、直線偏光の方位角45°の状態を試料面へと入射させる。ここで、入射角は70°、入射光径はおよそ5 mmとした。試料面を反射した光は1/4波長板、偏光子を通過し、CCDカメ

る Cox-Voinov 則^{4,5)} との比較を行う。

$$\theta_a^3 = \theta_m^3 + 9 \frac{\mu}{\gamma} \ln\left(\frac{h_o}{h_m}\right) U. \quad (1)$$

ここで、 μ は粘度 [Pa·s]、 γ は表面張力 [N/m]、 U は接触線速度 [m/s]、 h_m および h_o はそれぞれ微視的および巨視的長さの代表スケール [m] であり、 θ_m は微視的な接触角 [rad] を表す。本研究のように完全濡れの系を扱う場合、 θ_m は一般的に 0 に設定される。図 3 に測定した θ_a と U との相関を示す。また、図 3 には① $\mu = \mu_{\text{PDMS}}$ と $h_o/h_m = 10$ 、② $\mu = \mu_{\text{PDMS}}$ と $h_o/h_m = 10^6$ 、③ $\mu = 5\mu_{\text{PDMS}}$ と $h_o/h_m = 10$ の 3 条件に設定した Cox-Voinov 則による予測値も示した。純 PDMS と 1 wt% 懸濁液の実験結果の傾きは、Cox-Voinov 則で示される $U^{1/3}$ の傾きとほぼ同じとなった。また、両試料で比較すると、懸濁液滴の接触角は純 PDMS よりも大きく、懸濁液のデータのばらつきも大きくなった。このばらつきは、懸濁ナノ粒子の凝集体が接触線にどれだけ近い位置に存在したかに依存すると考える。さらに、純 PDMS の実験結果は①の Cox-Voinov 則と良く一致する一方、1 wt% 懸濁液は②あるいは③の結果に近い。いずれか一方のみを要因とした変化は生じないと推測される。そのため、接触線近傍液膜内に存在するナノ粒子およびその凝集体によって、粘度と h_o/h_m の両要因に起因して接触角が大きくなったと考える。以上より、ナノ粒子の存在が接触角を増加させることを示すとともに、その接触角は Cox-Voinov 則に従い $U^{1/3}$ に比例することが示された。

図 4 に、先行薄膜長さ L_p と接触線速度 U の関係について、実験結果および断熱先行薄膜の理論予測値^{6,7)} の比較を示す。断熱先行薄膜の長さの理論値は以下の式で示される。

$$L_p = \frac{-A}{6\pi\mu U} \frac{1}{h_e} \quad (2)$$

h_e は先行薄膜の先端膜厚 [m]、 A は Hamaker 定数 [J] であり、ここで Hamaker 定数 A は膜厚分布から $A = -1.7 \times 10^{-20}$ J とした。また、位相シフトエリプソメータの精度が 2 nm 程度であることを考慮し、実験結果では先行薄膜の先端膜厚を $h_e + 2$ nm とした。よって、図 4 には理論平衡膜厚 h_e を用いた理論値に加え、 $h_e + 2$ nm の理論値を示している。実験結果は、理論値 h_e ではなく $h_e + 2$ nm の理論値に近い値を示した。よって、断熱先行薄膜の理論は本対象系を良く記述できることが示唆された。次に、純 PDMS と懸濁液の先行

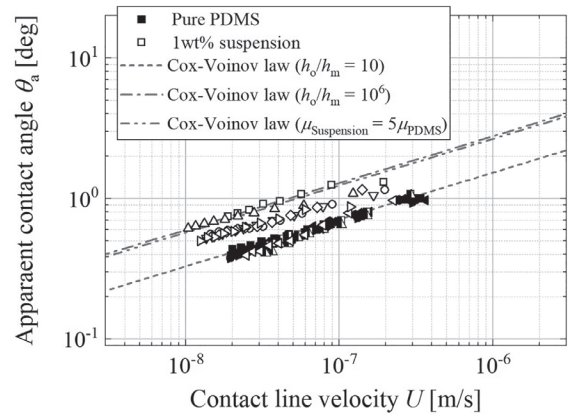


図 3 接触角 θ_a と Capillary 数 Ca との関係

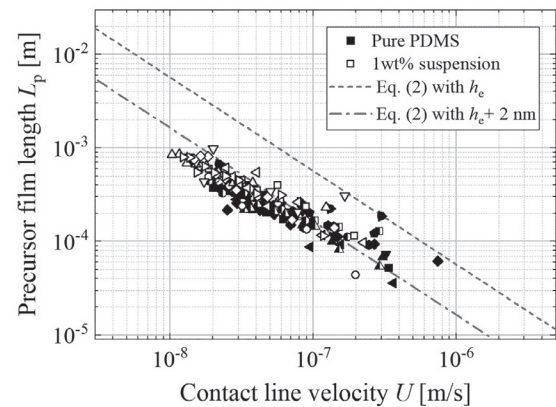


図 4 先行薄膜長さ L_p と接触線速度 U の関係

薄膜長さを比較すると、懸濁液は全体的に小さな U にシフトしているものの、接触角とは異なり、同様な U 依存性を示すとともに同じ U ではほぼ同じ先行薄膜長さを示した。これらの結果から、ナノ粒子の存在は液滴の広がりを抑制するが、先行薄膜内にナノ粒子がほぼ存在しない場合には先行薄膜長さには影響を与えない、すなわち先行薄膜長さ L_p は接触線速度 U によって決定されることが示唆された。

3.2 液滴縮小実験

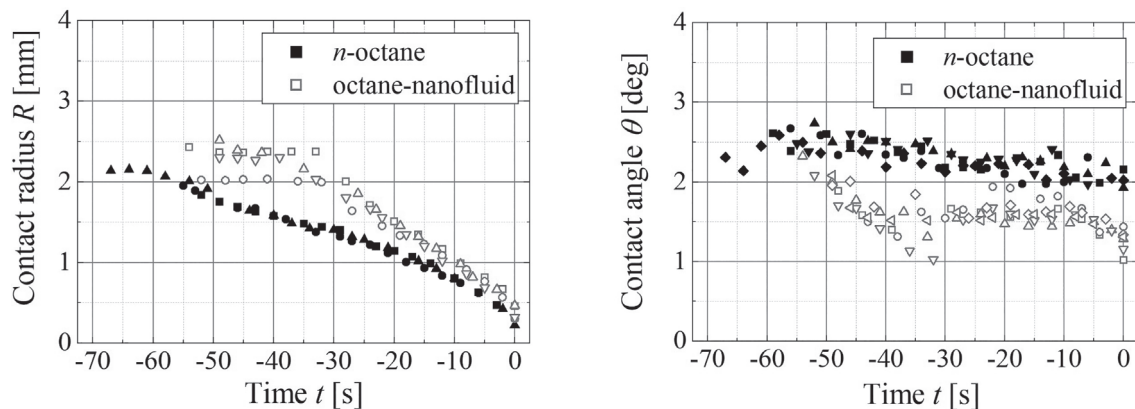


図5 接触半径および動的接触角の時間変化

図5に n -オクタンおよびそのナノフルイド液滴の接触半径 R と動的接触角 θ_a を示す。ここで、時間 t は蒸発が完了した時間を $t = 0$ として示している。 n -オクタンの R は徐々に減少していった一方、ナノフルイドは実験開始時に20秒程度の接触線の停止(ピンング)が観察された。ピンングが外れて接触線が動き始めた後、ナノフルイドの R は n -オクタンよりも速く減少し、 n -オクタンは70秒程度、ナノフルイドは40秒程度で蒸発が完了した。また、 θ_a については n -オクタンは2.5°から2°へと緩やかに減少したが、ナノフルイドはピンング時に2°から1.5°まで減少し、その後ばらつきはあったものの純溶媒より1°程度小さい一定の値を推移した。

図6に位相シフトエリプソメータより得られた溶媒蒸発後の堆積ナノ粒子層の可視化画像および膜厚分布を示す。可視化画像は偏光解析パラメータの一つである位相差を示す。接触線は円形には見えないが、これは光の入射角が70°であるためであり、実験中に上方から直接観察すると液滴は円形を保っていた。また、 $x = 2.5$ mmがおおよそ中心を示す。堆積ナノ粒子層の厚さはおおよそ5 nmから20 nmの間で変動し、中心部は5–7 nm程度であった。ナノ粒子の平均粒子径が5.8 nm^[3]であることから中心部では1個程度、外周部ではおおよそ1–4個のナノ粒子からなる粒子層が形成した。

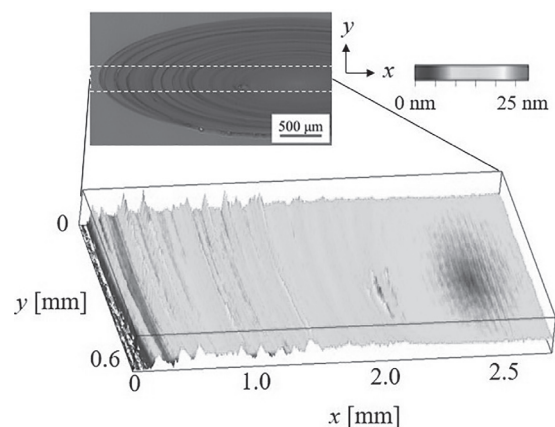


図6 溶媒蒸発後堆積ナノ粒子層の膜厚分布

4. 結言

位相シフトエリプソメータおよび干渉反射顕微鏡を用いた基板上液滴の接触線近傍の膜厚分布測定を通して、基板上の純溶媒およびナノ粒子懸濁液の動的濡れの違いを液滴の拡張過程と縮小過程に分けて評価した。液滴拡張過程においては、両者の動的接触角は、いずれも Cox-Voinov 則で表されるように $U^{1/3}$ に比例した。一方、同じ U で比較すると、懸濁液の接触角は純 PDMS よりも大きな値を示した。先行薄膜長さは、両流体が同様な U 依存性を示すだけでなく、同じ U においてもほぼ同程度の値を示した。これは、ナノ粒子や凝集体のサイズが先行薄膜領域における膜厚よりも大きく、粒子が先行薄膜領域においてほとんど存在しなかったためと考える。すなわち、先行薄膜領域に粒子が存在しなければ、先行薄膜の拡張現象に影響を与えないことが示された。液滴縮小過程においては、ナノフルイドのみにピンングが観察され、ナノフルイドの動的接触角は純溶媒よりも 1° 程度小さくなった。溶媒蒸発後にはナノ粒子の堆積が観察され、ナノフルイドの液滴縮小過程では接触線の基板状態は変化し、接触角が変わった可能性がある。粒子層の二次元膜厚分布は波状の起伏を示したが、これはコーヒーリング現象⁸⁾に依るものと考えており、ナノ粒子の堆積過程と動的濡れの関係については引き続き調査が必要と考える。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

参考文献

1. E. Shoji, A. Komiya, J. Okajima, M. Kubo and T. Tsukada: *Opt. Lasers Eng.*, 2019, vol. 112, pp. 145-150.
2. J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama and T. Adschiri: *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 203-206.
3. T. Tomai, N. Tajima, M. Kimura, A. Yoko, G. Seong and T. Adschiri: *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, vol. 587, pp. 574-580.
4. O. V. Voinov: *Fluid Dynamics*, 1976, vol. 11, pp. 714-721.
5. R. G. Cox: *J. Fluid Mech.*, 1986, vol. 168, pp. 169-194.
6. P. G. de Gennes: *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, pp. 827-863.
7. J. Joanny and P.-G. De Gennes: *Journal de Physique*, 1986, vol. 47, pp. 121-127.
8. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten: *Nature*, 1997, vol. 389, pp. 827-829.