

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13613

研究課題名(和文)イオン液体を用いた超高真空その場接触角測定による固体表面のキャラクタリゼーション

研究課題名(英文)Characterization of solid surfaces by ionic liquid contact angle measurement in high-vacuum

研究代表者

丸山 伸伍 (Maruyama, Shingo)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：80732362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体表面の状態に関する知見を、表面汚染などの外因的要因を極力排除しながら、液体接触角というマクロな物理量を通じて得ることを目的として、試料調製チャンバーと直結された真空接触角測定装置の開発を行った。真空中で調製されたTiO<sub>2</sub>単結晶や有機薄膜上における、イオン液体接触角を大気暴露すること無く評価した結果、大気中の水分や炭化水素種の吸着がイオン液体接触角に大きな影響を与えること、イオン液体の親・疎水性の違いによってTiO<sub>2</sub>と異なる相互作用があること、有機薄膜の被覆率や分子層数を接触角から推測できること等が明らかとなり、その場真空接触角測定が固体表面状態の評価に有用であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the intrinsic state of solid surfaces via liquid contact angle measurement by excluding the extrinsic effects such as surface contamination, a high-vacuum contact angle measurement system connected to a sample preparation chamber was developed. The contact angle of non-volatile ionic liquids (ILs) on TiO<sub>2</sub> single crystal surfaces and organic thin films prepared in vacuum was evaluated without air exposure. Our findings can be summarized as follows: (1) airborne contaminations change the ILs contact angle significantly; (2) the interaction between IL and TiO<sub>2</sub> depends on hydrophilic/hydrophobic nature of ILs; (3) the coverage and number of molecular layers of an organic thin film can be estimated by the IL contact angle. These results suggest that a simple contact angle measurement in vacuum using ILs as probe fluids would allow us to investigate the intrinsic surface state of solids.

研究分野：薄膜

キーワード：接触角 イオン液体 真空

### 1. 研究開始当初の背景

接触角は液体が固体に接触しているとき液体の自由表面が固体の平面となす角度で、濡れ性の定量的な指標として広く用いられている。一般に物質の分子間相互作用を直接測定することは容易ではないが、接触角は固体と液体の相互作用を反映した値を比較的簡便な方法で得ることができるため、界面科学の分野では重要な測定の一つとして位置づけられている。しかし、多くの接触角測定は大気中や不活性ガス中で行われていることから、気体の吸着や表面の汚染等の外因性要因が表面状態を変えてしまっている可能性を排除できず、材料がもつ本質的な濡れ性が評価されているとは言い難い。例えば、Liらの報告によると、グラフェンは比較的疎水性な表面と考えられていたが、水の接触角の大気暴露時間依存性等の測定から、炭化水素等の汚染が見かけの疎水性の要因で、元々の表面は親水性に近い表面であるとされている(Li et al., *Nat. Mater.* **2013**, 12, 925-931.)。特に、真空中で調製されたサンプルや有機物など大気暴露に敏感なサンプルの評価は、そのような外因性要因を極力排除して接触角測定を行うことが理想的である。これまでにも真空中で接触角を評価した試みとして、水(Schrader, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 27, 743-750.) や金属液体(Matsushita et al., *Electro. Comm. J.* 2001, 84, 136-143.) などの報告があるが、単一液体による評価で液体表面張力のバリエーションが限られているだけでなく、液体の蒸発による測定誤差という根本的な問題がある。

一方、近年さまざまな分野で応用の目覚ましいイオン液体は、その多彩な分子バリエーションにより 20~60 mN/m の幅広い表面張力をもつことから接触角プローブ液体としても有用であることが示されている(Gao et al., *JACS* **2007**, 129, 3804-3805)。多くのイオン液体がもつ特徴として、室温で  $10^{-10}$  Torr 以下の非常に低い蒸気圧があり、真空接触角プローブ液体としての利用が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子バリエーションによって幅広い表面張力をもち、室温で  $10^{-10}$  Torr 以下の非常に低い蒸気圧を示すイオン液体を接触角プローブ液体として用い、測定時間内における気体吸着が無視できるような高真空下において接触角測定を行うことで、真空中で調製されたサンプルの本質的な表面状態を接触角という巨視的な物理量を通じて評価することを試みることを目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、イオン液体を高真空中で一定量滴下し接触角を測定するための in situ 真空接触角測定装置を開発した。さらにこれを前処理・成膜チャンバーと直結させ、真空中で調製したサンプルを大気暴露すること無くトラン

スファーし、イオン液体接触角を測定できるようにした。図1に本装置概要を示す。まず、イオン液体をリザーバにあらかじめ用意して真空引きする(ベース圧力  $10^{-8}$  Torr 台)。次に、リザーバのイオン液体にニードルを浸漬させ、チャンバーに導入した不活性ガスの圧力によりシリンダー内にイオン液体を吸引する。その後、ニードルを引き上げ、チャンバー内を真空に戻し、前処理・成膜チャンバーからサンプルをトランスファーする。滴下は、低粘度のイオン液体はニードルから自然に流出するが、高粘度のものについては不活性ガスをシリンダーに導入し、圧力をかけて押し出す。滴下は一定体積になるように時間を調整した。本研究ですべての接触角測定はこの装置を用いて真空中で行った。

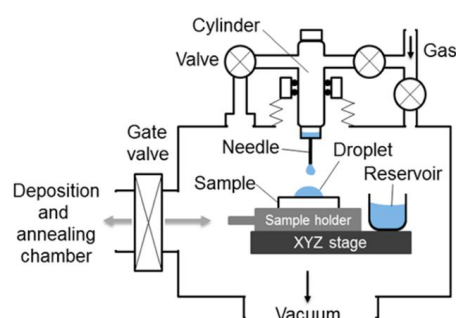


図1 In situ 真空接触角測定装置の装置概要

まず、よく規定された  $\text{TiO}_2$  単結晶表面におけるイオン液体の接触角を調べた。(110), (100)結晶表面を  $10^{-5}$  Torr 酸素中 400 でクリーニングしたものを初期表面として、大気暴露や 800 真空アニールによる表面還元を行った。まず反射高速電子線回折(RHEED)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価し、表面構造やモルフォロジーが過去の報告と一致した清浄表面であることを確認し、表面張力や親・疎水性が異なるイオン液体を用いて接触角を系統的に評価した。

もう一つの系として、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板上に成長させた単分子層レベルのペンタセン薄膜について、イオン液体[emim][TFSA]接触角の蒸着量依存性を調べた。ペンタセンはこの基板上ではc軸配向して分子層単位で成長することが分かっており、1層目からの各分子層の被覆率を同時蒸着したサンプルの AFM 測定見積もることで、複合表面におけるイオン液体接触角を調べることができる。被覆率依存性と大気暴露の効果について系統的に調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{TiO}_2$ 単結晶表面におけるイオン液体の接触角と相互作用

(1x1)パターンをと原子レベルで平坦なステップ&テラス構造を持つ  $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶の初期表面について、イオン液体[bmim][PF6]と[emim][BF4]の接触角を測定した(図1)。大気暴露等をせずに真空一貫で測定した接

接触角はそれぞれ 10, 36 度であったが、大気暴露を 10 分行うことで、どちらのイオン液体も接触角が増大した。一方、窒素暴露の場合は大きな変化は見られなかった。どちらも 10 分以上の暴露で接触角がさらに変化することはなくほぼ一定の値を示した。これらの結果は、明らかに大気暴露した表面が短時間で表面吸着等により被覆され、真空中で調整された表面とは異なることを示している。大気の主成分のうち酸素は TiO<sub>2</sub> が既に酸化されていることを考えると影響を与えるとは考えにくいことから、大気からの吸着物としてもっともあり得るのは水と炭化水素である。大気中で UV 照射を行った表面上では、疎水性の[bmim][PF<sub>6</sub>]上では 18 度程度と大気暴露 (~35 度) よりも小さいものの接触角が増大するのに対し、親水性[emim][BF<sub>4</sub>]では、むしろ真空一貫よりもわずかに低下する傾向となった。TiO<sub>2</sub> 表面は大気中での UV 照射により表面有機物が光触媒効果で取り除かれ親水化することから、上記結果は水と炭化水素のどちらもが表面に吸着していることを示唆している。

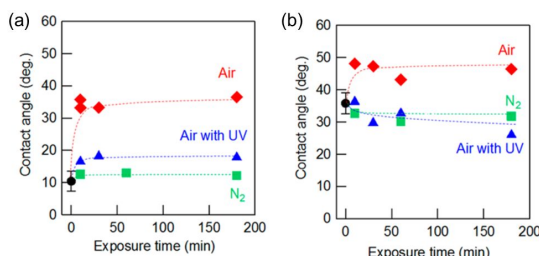


図 2 TiO<sub>2</sub>(110)表面における(a)[bmim][PF<sub>6</sub>]と(b)[emim][BF<sub>4</sub>]の接触角の大気、窒素暴露及び UV 照射時間依存性

TiO<sub>2</sub>(110)初期表面及び還元表面上における、様々な表面張力  $\gamma_L$  をもつイオン液体接触角の Zisman プロットを図 3 に示す。800 °C で真空還元した表面は RHEED から(1x2)再構成となっていることが確認された。還元表面ではどのイオン液体についても初期表面より接触角が増大した。還元表面の AFM 像から見積もった RMS 粗さは約 0.1 nm とほとんど初期表面と同じであったことから、表面形状の影響は考えにくく、化学的な相互作用の変化が考えられる。吸着仕事によって特徴づけられる界面相互作用を極性・無極性に分ける考え方 (van Oss アプローチ) によると、吸着仕事  $W_a (= \gamma_L(1 + \cos\theta))$  は液/固間の、それぞれの相互作用の平方根の和で表される。得られた結果は、還元により、ルイス酸として働く Ti<sup>4+</sup> の価数が減少したことで、極性相互作用項が減少し、結果として接触角が増大したと理解することができる。また、疎水性イオン液体 (青) は、同じ表面張力でも親水性イオン液体 (赤) とは異なる値を示し、親水性イオン液体の Zisman プロットの直線 (青線) からは外れている。これは、イオン液体分子の

親・疎水性の違いにより TiO<sub>2</sub> 表面と異なる相互作用がある可能性を示唆している。この結果は、大気中で測定されたイオン液体の Si 基板上での接触角が親・疎水性によらず同じ Zisman プロットに乗るという過去の報告 (Batchelor et al., *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 330, 415–420.) とは異なり、大気からのコンタミネーション等の外因的要因が無視できるような実験系で初めて明らかとなったことと言える。実際、似たような表面張力をもつ、疎水性の[bmim][PF<sub>6</sub>](48.8 mN/m)と親水性の[emim][BF<sub>4</sub>](52.8 mN/m)の、TiO<sub>2</sub> 上における接触角差は大気暴露をしたほうが小さくなっている (図 2)。

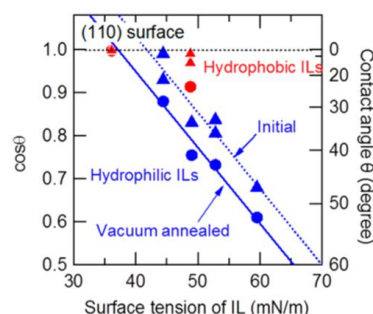


図 3 TiO<sub>2</sub>(110)初期表面及び還元表面上における様々な異なる表面張力をもつイオン液体の接触角

### (3) イオン液体接触角によるペンタセン分子層成長過程の観察

複合表面における液体のマクロな接触角  $\phi$  は、単一表面における接触角の余弦  $\cos\theta_n$  とその比表面積  $f_n$  を用いて  $\cos\phi = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$  と表される Cassie の式で一般に説明される。イオン液体を用いた真空接触角測定が、外因的な要因に影響されることなくサンプル表面の状態を評価できるとすれば、対象とする系における Cassie の式の妥当性を正しく検証することができると考えられる。

今回は、SrTiO<sub>3</sub> 上において蒸着量の異なるペンタセン薄膜について、イオン液体 [emim][TFSA] の接触角測定を行うことで、被覆率と接触角の関係を調べた。

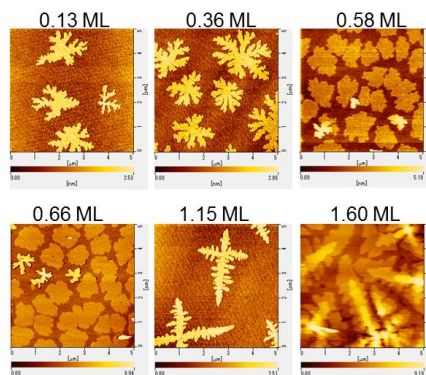


図 4 異なる蒸着量のペンタセン薄膜の AFM 像(5 $\mu$ m 角)。

AFM 形状像 (図 4) から、ペンタセン 1 分子層に相当する高さ約 1.5 nm の島が見られ、



1 層目の被覆率  $r_1$  が蒸着量にほぼ比例して増加し、さらに蒸着量を増やすと 2, 3 層目が形成されていく様子が確認された。これは Si 基板上で観察された過去の報告(Meyer zu Heringdorf et al., *Nature* **2001**, 412, 517–520.)と一致した結果である。

図 5 に、ペンタセン蒸着量と接触角の関係を示す。大気暴露せず真空一貫で測定された接触角  $\theta$  の余弦は、1 層目の被覆率  $r_1$  が蒸着量に比例する蒸着量約 0.6 ML まで線形に変化しており、Cassie の関係式  $\cos\theta = (1 - r_1)\cos\theta_s + r_1\cos\theta_{f1}$  ( $\theta_s$  は基板上での接触角、 $\theta_{f1}$  はペンタセン 1 層目上での接触角) によって説明できる。しかし、蒸着量 1 ML 以上では、この直線から外れており、かつ一定にならないことから 1 層目と 2 層目以上のペンタセンは、イオン液体と異なる濡れ性を示す可能性が示唆された。また、1 ML 以下の基板の一部が露出している状態では、大気暴露により、真空一貫と比べて接触角が増大する(余弦は減少)傾向にあるのに対し、1 ML 以上では逆に減少(余弦は増加)した。これは、大気中の水分や炭化水素の吸着挙動が、基板と薄膜で異なる可能性を示している。

これらの結果から、真空中で調製されたペンタセン薄膜とイオン液体の界面相互作用を適切に評価するためには、大気暴露せず真空一貫で接触角測定を行うことが重要であることが示されるとともに、ペンタセンの初期成長を接触角というマクロな測定量を通じて評価することができる可能性が示唆された。

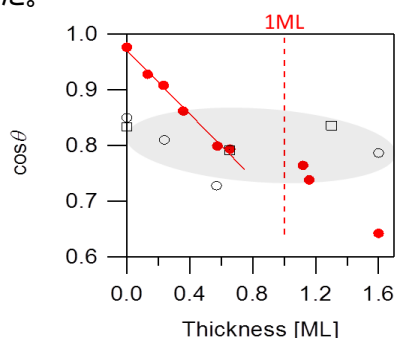


図 5 異なるペンタセン蒸着量における [emim][TFSA] の接触角。赤丸は真空一貫評価、白抜きは大気暴露(丸: 1 分、四角: 10 分)したサンプルを示す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Yamauchi, M.; Maruyama, S.; Ohashi, N.; Toyabe, K.; Matsumoto, Y. Epitaxial Growth of Atomically Flat KBr(111) Films via a Thin Film Ionic Liquid in a Vacuum. *CrystEngComm* **2016**, 18, 3399–3403.

[2] Maruyama, S.; Matsumoto, Y. “Intrinsic Nature of Interfacial Interactions between Ionic

Liquids and Rutile TiO<sub>2</sub> Single Crystal Surfaces Studied by in Situ Contact Angle Measurement in a Vacuum.” *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 17755–17761.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丸山 伸伍 (Maruyama, Shingo)

東北大学 大学院工学研究科 応用化学  
専攻 助教

研究者番号: 80732362