フラクタル表面構造と親水性・撥水性の物理*

恩 田 智 彦^{*1}

Physics of Wettability and Water Repellency of Fractal-Structure Surfaces

Tomohiro ONDA^{*1}^{*1}Processing Development Research Laboratories, Kao Corporation, 2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131-8501, Japan

(Received May 30, 2015, Accepted August 19, 2015)

Physics of wettability and water repellency of fractal-structure surfaces has been reviewed. Wetting behavior of the fractal surface is predicted on the basis of the theory of wettability of a flat and a rough surface. Since the fractal surface has a very large surface-area density, a hydrophobic (hydrophilic) fractal surface can be super water repellent (superwetable). An expression for the contact angle of a liquid droplet placed on a fractal surface is expressed as a function of the fractal dimension, the range of fractal behavior, and the contacting ratio of the surface. Experimental results are also mentioned as to a super-water-repellent fractal surface made of alkylketene dimer; a water droplet on this surface shows a contact angle as large as 174° .

1. はじめに

液体が固体表面をぬらしたりはじかれたりする現象をぬれと呼ぶ。ぬれは、固体表面の(i)化学的性質と(ii)表面粗さ(幾何学的な凹凸構造)によって決まっている。ガラス面上に置かれた水滴はぬれ広がり、テフロン板上の水滴は半球状になってはじかれるが、この差はガラス表面とテフロン表面の化学的性質の差に起因している。一方、(表面に細かい毛がはえている)蓮の葉が水をコロコロとはじいたり、木地表面をヤスリであらしておくと塗料ののりがよくなるのは、(ii)の表面粗さの効果である。

自然界にはフラクタル構造をもった固体表面いわゆるフラクタル表面が存在する。それは究極的な表面粗さをもっているため、フラクタル表面のぬれ現象では(ii)の効果が顕著に現れ、超撥水あるいは超親水現象が観察される^{1,2)}。

この現象は20年ほど前に見出されたもので、今や、擦りきたレコードのような骨董品だが、今でもときどきオールドファンが昔の音に耳を傾けてくれることがあるらしい。本稿では、古い傷を多少修復しながら、ぬれのフラクタル理論や実験をふりかえってみたい。今でも何か新鮮に感じていただける点があれば幸いである。

2. フラクタル表面

フラクタルとは、Mandelbrotによって名付けられた、非整数次元をもつ図形の総称である^{3,4)}。非整数次元という概念は1930年代にすでに数学の世界にあったのだが、Mandelbrotは1970年代後半にその面白さを物理の世界に紹介し、しかもフラクタル図形が自然界に多数存在することを指摘した。たとえば、(リアス式の)海岸線、稲妻、川に分岐、肺の構造、血管の分岐、シリカゲル、活性炭、等々。これらの例のように、フラクタル図形は極めてジグザグまたは凸凹な形をしている。

座標軸の数(という自然数)が次元だと思っていた我々にとって、急に「非整数の次元」と言われてもピンとこないだろう。詳細は専門書^{3,4)}に譲るとして、ここではそのさわりの部分を紹介する。一次元の図形である線(線分)はある有限の長さを持っている。二次元の図形である面はある有限の面積を持っている。ところがたとえばコッホ曲線(**Fig. 1a**)と呼ばれる1.26…次元の図形では、その長さは無限大であり、面積は零である；長さ(一次元測度)や面積(二次元測度)という量では、この図形を有限の値で特徴づけられないのである。

フラクタル図形には、自分自身を何分の一かに縮小した図形(を複数個寄せ集めたもの)から自分自身が構成されるという特徴(自己相似性)がある。たとえばコッホ曲線の場合、曲線全体を3分の1に縮小すると、自分の一部(**Fig. 1b**の破線で囲まれた部分)となる。そしてコッホ曲線全体はこのような部分4つから構成されている。一般に、フラクタル図形が自分自身を a 分の1に縮小した図形 b 個から構成されているとき、その図形の次元(相似性次元)は $\log b / \log a$ で与えられる。それゆえコッホ曲線の次元は $\log 4 / \log 3 = 1.26\cdots$ となる(ただし、自然界のフラクタル図形は不規則な形をしていて、コッホ曲線のような幾何学的に完全な自己相似性をもつことはない)。

Fig. 1 a) Koch curve and b) schematic representation of self-similarity in Koch curve. Koch curve is composed of four curves that are obtained by reducing the whole curve to a scale of one-third.

* 平成27年1月23日 日本真空学会2015年1月研究例会・日本表面科学会第84回表面科学研究会で発表

^{*1} 花王株式会社加工・プロセス開発研究所(〒131-8501 東京都墨田区文花2-1-3)

自己相似性のため、フラクタル図形は非常に凸凹した構造をしている。1< D <2の次元 D をもつフラクタル図形は、たとえば、無限に入り組んだ折れ線の形をしている。それゆえ、その折れ線に沿って測った長さは無限大となる。一方、2< D <3の次元 D をもつフラクタル図形は、無限に凸凹した表面、あるいは、無数の孔のあいた多孔体の形をしている。したがって、それらの表面積は無限大となる。表面の形状が2< D <3の次元 D で特徴づけられる凹凸表面のことをフラクタル表面と呼ぶ。その表面積（表面積密度）は無限大であり、いわば究極の表面粗さをもっている。

もちろん、自然界のフラクタル図形の長さや表面積が実際に無限大になることはない。大きいけれどもある有限な値にとどまる。自然界のフラクタル図形では自己相似性の成り立つスケール範囲に下限と上限があるためである。凸凹するといっても原子よりも小さい凹凸は不可能であるし、地球よりも大きい凹凸をもつこともない。自然界のフラクタル図形は数学的には近似的なフラクタルである。

自己相似性の成り立つ範囲の下限が l 、上限が L であるときフラクタル表面の表面積密度（平滑面に対する凹凸面の表面積の比） γ は

$$\gamma = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \quad (1)$$

と見積もれる^{2,5)}。ここで D は表面のフラクタル次元（2< D <3）である。定義より $l < L$ であり、 l は最小の凹凸のスケール、 L は最大の凹凸のスケールにおおよそ対応する。たとえば $D=2.5$ 、 $l=1\mu\text{m}$ 、 $L=100\mu\text{m}$ のとき $\gamma=10$ となる。

γ は自己相似性の成り立つ範囲が広いほど大きくなる。特に $l \rightarrow 0$ または $L \rightarrow \infty$ という数学的な真のフラクタル表面で無限大となる。また、フラクタル次元 D が大きいほど γ は大きい。一方、 $D=2$ のときには $\gamma=1$ となり、平滑面を表す（ように因子が選んである）。

このようなフラクタル表面では、吸着、界面電気現象、ぬれなどの界面現象が強調された形で現れる。たとえば、シリカゲルや活性炭は高吸着能の分子吸着材となるし、電極に活性炭を用いたコンデンサ（電気二重層コンデンサ）は莫大な電気容量を示す。本特集のぬれにおいても超親水・超撥水現象を生むことになる。その経緯を説明するために、ぬれ理論のレビューから始めよう。

3. ぬれの理論

固体表面に対する液体のぬれは接触角によって特徴づけられる。接触角とは、液滴の気-液界面が固体表面と接触する点においてなす（液体側の）角度のことである（Fig. 2参照）。固体表面上に置かれた液滴は界面エネルギーが最小になるように接触角と気-液界面の形状を決めている。この最小化は変分法によって行うことになるが^{5,6)}、接触角だけであれば以下のような簡単な力学的考察から導くことができる。

3.1 平滑面のぬれ

最初に平滑な固体表面のぬれを考えよう。固-液界面、固-気界面、気-液界面の三つの界面が交わる点（接触点） O における界面張力の力学的釣り合いを考える（Fig. 2参照）。

Fig. 2 Contact angle of a liquid droplet placed on a flat solid surface. The force balance of the solid-liquid interfacial tension α_{12} , the solid-gas interfacial tension α_{13} and the gas-liquid interfacial tension α_{23} determines the contact angle θ .

接触点 O には三つの界面張力 α_{12} 、 α_{13} 、 α_{23} が作用しているが、接触点 O が左右に動かないためには、三つの界面張力の合力の左右方向成分が零でなければならない。この条件から、接触角 θ の表式

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}} \quad (2)$$

が得られる。(2)式はYoungの式とよばれる。ここで α_{12} 、 α_{13} 、 α_{23} はそれぞれ、固-液界面、固-気界面、気-液界面の界面張力である。

3.2 凹凸面のぬれ

固体表面が同じ化学物質でできていても、その表面に凹凸があると、接触角は平滑な表面上とは異なってくる。すなわち固体表面の表面粗さはぬれを変化させる。ただし固体表面の凹凸のスケールは液滴の径（通常、数mm）よりは小さいと仮定する。凹凸が液滴よりも大きいと、液滴がくぼみに引き込まれるなど、ぬれとは違った現象が現れる。

凹凸面のぬれも平滑面と同様に、三つの界面張力の釣り合いから導くことができる。ただし今度の場合、固-液界面や固-気界面の界面張力を固体表面の凹凸を反映したもの置きかえなければならない。固-液界面と固-気界面の（見かけの）界面張力を α_{r12} 、 α_{r13} と書くと、凹凸面上の液滴の接触角 θ_r は、(2)式と同様にして

$$\cos \theta_r = \frac{\alpha_{r13} - \alpha_{r12}}{\alpha_{23}} \quad (3)$$

と表される（Fig. 3参照）。

固体表面の凹凸化によって表面積が γ 倍（ $\gamma \geq 1$ ）になったとすると、界面張力 α_{r12} 、 α_{r13} は最初の近似として、平滑な固体表面の界面張力 α_{12} 、 α_{13} の γ 倍と考えてよいだろう。凹凸化によって固体表面の界面エネルギーも γ 倍になっているからである。平滑面の界面張力 α_{12} 、 α_{13} が単位面積あたりの界面エネルギーという意味をもっているのに対し、凹凸面の見かけの界面張力 α_{r12} 、 α_{r13} は単位粗視化面積あたりの界面エネルギーという意味をもっている。すなわち、 α_{r12} 、 α_{r13} は（液滴径よりも小さい）凹凸を粗視化して平らにしたときその単位面積あたりに含まれる界面エネルギーである。そして液滴はまさしくこのような見かけの界面張力を感じて、我々が巨視的に観察する接触角を決めている。

Fig. 3 Contact angle of a liquid droplet placed on a rough solid surface. The interfacial tensions between solid and liquid and between solid and gas are respectively modified into α_{r12} and α_{r13} affected by surface roughness. The force balance of α_{r12} , α_{r13} and α_{23} determines the contact angle θ_r .

このようにして見積もった α_{r12} , α_{r13} を(3)式に代入すると

$$\cos \theta_r = \gamma \frac{\alpha_{r13} - \alpha_{r12}}{\alpha_{23}} \quad (4)$$

となり、これに(2)式を代入して

$$\cos \theta_r = \gamma \cos \theta \quad (5)$$

が得られる。これが凹凸面のぬれを記述する基本式であり、Wenzel の式とよばれる。

(4)式は、凹凸面上の液滴の接触角が固体表面の(i) 化学的性質と(ii) 表面粗さという二つの因子の積として決まっていることを表している。 γ が第2の因子(表面粗さ)に、 $(\alpha_{r13} - \alpha_{r12})/\alpha_{23}$ が第1の因子(化学的性質)に対応する。表面粗さは、化学的性質から決まるぬれを掛け算の形で強調する働きをしているのである。

因子 γ は1よりも大きいから、凹凸面上での液体の接触角 θ_r は $\theta > 90^\circ$ のときには θ より大きくなり、 $\theta < 90^\circ$ のときには逆に小さくなる($\theta = 90^\circ$ のときには接触角は変わらない)。すなわち、固体表面の凹凸化によって、撥水的な表面はより撥水的になり、親水的な表面はより親水的になる。そしてこの効果は γ が大きいほど大きい。

このことは見かけの界面張力の釣り合いという観点から次のように理解できる。まず Fig. 2 のように α_{12} が α_{13} よりも大きい状況を考える。このとき、ベクトル α_{23} は左右方向の力の釣り合いを保とうとして力の弱い α_{13} 側に傾き(味方し)、 90° よりも大きい接触角 θ をとる。固体表面に凹凸が形成されると、見かけの界面張力 α_{r12} と α_{r13} はどちらも α_{12} と α_{13} の γ 倍になり、 α_{r12} と α_{r13} の差ももとの γ 倍に広がる。それゆえ α_{23} は力の釣り合いを保つためにさらに α_{r13} 側に傾き、接触角はさらに大きくなる。こうして凹凸面では撥水性がより高まることになる。 α_{12} が α_{13} よりも小さい場合には、凹凸面で親水性が向上することを同様にして説明できる。

(5)式は凹凸面のぬれを記述する基本式ではあるが、実は凹凸が少ないとき(や $|\cos \theta|$ が小さいとき)に成り立つ近似式である。実際、 γ が大きくなって右辺の絶対値が1を超えると θ_r はその式から定まらない。表面粗さの強い凹凸面に対しては γ が大きくても成り立つ一般式が必要になる。

3.3 フラクタル表面のぬれ

フラクタル表面も一種の凹凸面であるから、フラクタル表面のぬれも(5)式で記述される。ただしフラクタル表面は莫大な表面積を有しており、因子 γ が非常に大きい。それゆえ、表面が撥水性物質でできている場合にはフラクタル表面は超撥水表面に、逆に親水性物質でできている場合には超親水表面となる。次元が D ($2 \leq D < 3$)、自己相似性の成り立つ範囲の下限が l 、上限が L であるフラクタル表面では、因子 γ は(1)式で与えられるから、フラクタル表面上の液滴の接触角 θ_f は

$$\cos \theta_f = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos \theta \quad (6)$$

と表される^{2,5-9)}。次元 D が大きく、自己相似性の範囲が広い(l が小さく、 L が大きい)フラクタル表面ほど超撥水あるいは超親水性を示す。

(6)式はフラクタル表面で超撥水・超親水現象が現れることを予測するが、そのときに実現する接触角を具体的に記述する力はない。前述のように、(6)式は表面の凹凸が少ないとき、すなわち因子 γ が小さいときに成り立つ近似式だからである。

(5)式あるいは(6)式の不備は、固-液界面に吸着する気相や、固-気界面に吸着する液相を無視したことにある。たとえば固体が疎水的な場合、凹凸面の凹部の最深部まで液体は侵入することはできず、そこには空気相が存在するはずである(Fig. 4 参照)。このように本来、固-液界面と思っていた界面には気相が吸着することがあり、それゆえそこには固-気界面や気-液界面も存在する。同様に本来、固-気界面と思っていた界面には液相が吸着することがあり、そこには固-液界面や気-液界面も存在する。凹凸面の見かけの界面張力 α_{r12} , α_{r13} を α_{12} , α_{13} の γ 倍と見積もった近似では、これらの吸着現象が無視されてしまっている。

凹凸面の見かけの界面張力 α_{r12} , α_{r13} は、正しくは、吸着した相の界面を含むすべての界面エネルギーを加え合わせるによって得られる^{2,5-9)}：

$$\alpha_{r13} = \min_y \{ \alpha_{13}\gamma(1-y) + \alpha_{12}\gamma y + \alpha_{23}S_{23}(y) \}, \quad (7)$$

$$\alpha_{r12} = \min_x \{ \alpha_{13}\gamma x + \alpha_{12}\gamma(1-x) + \alpha_{23}S_{23}(x) \}. \quad (8)$$

ここに、 x は液滴底面に面する固体表面のうち、“吸着した気相”が覆っている面積の割合 ($0 \leq x \leq 1$) であり、 $S_{23}(x)$ は単位粗視化面積あたりの、液滴(液相)と“吸着した気相”との界面の面積である。一方、 y は外気(気相)に面する固体表面のうち、“吸着した液相”が覆っている面積の割合 ($0 \leq y \leq 1$) であり、 $S_{23}(y)$ は単位粗視化面積あたりの、外気(気相)と“吸着した液相”との界面の面積である。 $S_{23}(x)$ と $S_{23}(y)$ は同じ関数形をもつと仮定する。また、 $\min$ は x あるいは y に関する極小化をおこなうことを意味する。この極小化は、吸着が界面エネルギーを最小にしておくことを表している。

(7)、(8)式の α_{r13} , α_{r12} を(3)式に代入し、(2)式を用いて

整理して、凹凸面上の液滴の接触角 θ_r の一般式

$$\cos \theta_r = \gamma \cos \theta + \min_y \{-y\gamma \cos \theta + S_{23}(y)\} - \min_x \{x\gamma \cos \theta + S_{23}(x)\} \quad (9)$$

が得られる。固体表面が疎水性 ($\cos \theta < 0$) のときは固-気界面への液相の吸着はなく ($y=0$)、右辺第二項はゼロになる。右辺第三項を極小化する x を仮に $\bar{x}$ と表すと (9) 式は

$$\cos \theta_r = \gamma(1-\bar{x})\cos \theta - S_{23}(\bar{x}) \quad (10)$$

と書ける。逆に固体表面が親水性 ($\cos \theta > 0$) のときは固-液界面への気相の吸着はなく ($x=0$)、右辺第三項はゼロになる。右辺第二項を極小化する y を $\bar{y}$ と表すと (9) 式は

$$\cos \theta_r = \gamma(1-\bar{y})\cos \theta + S_{23}(\bar{y}) \quad (11)$$

となる。 $\cos \theta = 0$ 近傍ではどちらの吸着も起こらず ($x=y=0$)、(9) 式は Wenzel の式 ((5) 式) に帰着する。(9) 式の表す $\cos \theta_r$ 対 $\cos \theta$ の関係の模式図を Fig. 5 に示す。

(9) 式の γ に (1) 式を代入すれば、フラクタル表面上の液

Fig. 4 Adsorption of gas (air) between a liquid droplet and a rough solid surface.

Fig. 5 Schematic illustration of the relationship between $\cos \theta_r$ and $\cos \theta$, predicted by the theory taking account of adsorption of gas onto solid-liquid interfaces and that of liquid onto solid-gas interfaces.

滴の接触角 θ_f を表す一般式

$$\cos \theta_f = \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos \theta + \min_y \left\{-y\left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos \theta + S_{23}(y)\right\} - \min_x \left\{x\left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cos \theta + S_{23}(x)\right\} \quad (12)$$

が得られる。

吸着相の気-液界面の面積 S_{23} は一般に、固体表面の凹凸形状に依存した複雑な振動関数となるであろう。ここではそれを必要最低次の多項式で近似して現象の本質をとらえよう^{2,5)}。

液滴 (液相) と“吸着した気相”との界面の面積 $S_{23}(x)$ を例にとって考える。まず、気相の吸着が無い時 ($x=0$ の時) には明らかに $S_{23}=0$ である。また固体表面がすべて吸着した気相で覆われた時 ($x=1$ の時) は $S_{23}=1$ と考えることができる。そこでこれら二点の内挿式を構成しよう。凹凸が少ない固体表面 ($\gamma \approx 1$ の表面) では明らかに気-液界面の面積 $S_{23}(x)$ は気相の吸着率 x とともに単調に増加し、 $S_{23}(x) \approx x$ となる。一方、凹凸が多くなる ($\gamma \gg 1$ となる) と、 $S_{23}(x)$ は $0 < x < 1$ の範囲に極大と極小を一つずつもつようになるだろう。吸着はまず固体表面に多数存在する小さい窪みから始まり、吸着率 x の増加とともに気-液界面面積 $S_{23}(x)$ は増えるが、吸着が進んで大きい窪みが気相でうまるようになると (大きな) 窪みの数は少ないため、 $S_{23}(x)$ はむしろ逆に減少すると考えられるからである (Fig. 6 参照)。

以上のことから、近似多項式として

$$S_{23}(x) = x + (\gamma - 1)x(1-x)(A-x) \quad (13)$$

の形の三次関数を選ぶことができるだろう。 A は固体表面の形状によってきまる定数である。

γ が大きいときには定数 A を固体表面の接触率 ξ とおおよそ関係づけることができる。ここで接触率 ξ は、固体表面に平らな板 (平滑な剛体表面) をあてたときに接触する部分の、全固体表面に対する面積比と定義する。固体表面の単位粗視化面積あたり (平らな板の単位面積あたり) の接触面積を S_c とすると接触率は $\xi = S_c/\gamma$ で表される。さて、 $S_{23}(x)$ が極小となるのは気相が固体表面にある窪みをすべて平らに埋めたあたり (Fig. 6 参照)、つまり $x = 1 - \xi$ のあたりであろ

Fig. 6 Typical behavior of the area of interfaces between liquid and adsorbed gas, S_{23} , as a function of the adsorption ratio of gas, x . The area S_{23} should take a minimum value around at $x = 1 - \xi$ where ξ is the contacting ratio of a rough solid surface.

う．そこで条件 $dS_{23}/dx|_{x=1-\xi}=0$ を(13)式に課すと

$$A = \frac{(1-\xi)(1-3\xi)}{1-2\xi} + \frac{1}{(\gamma-1)(1-2\xi)} \\ \cong \frac{(1-\xi)(1-3\xi)}{1-2\xi} (<1) \quad (14)$$

が得られる．ただし，(γ が大きい) 接触率 ξ は 1/2 未満になっているものと仮定した．

吸着量が $x=1-\xi$, $y=0$ となる時，(9)式は Cassie の式による凹凸表面の接触角表式 (たとえば文献10の X 章，(X-32)式) に帰着する．実際， $\bar{x}=1-\xi$ を(10)式に代入し，Cassie の式と同様に「液滴と“吸着した気相”との界面が平面である」と仮定すると $S_{23}(1-\xi)$ は $1-\gamma\xi$ となるから (ただしこの仮定と(13)式を整合させるには，(13)式に係数を追加して $S_{23}(x)=x+(\gamma-1)x(1-x)(A-x)(1-2\xi)/\xi(1-\xi)^2$ と表す必要がある)，

$$\cos \theta_r = \gamma\xi(1+\cos \theta) - 1 \quad (15)$$

が得られる．これは Cassie の式に他ならない．

Cassie の式は本来，複数の物質で覆われた (平滑で) 不均質な固体表面の接触角を表す公式だが，物質の一つを空気とみなすことによって，凹凸な固体表面の接触角を表すことにも利用されている．たとえば面積比 $x:x'$ (ただし $x'=1-x$) の割合で，接触角 θ の化学物質 a と接触角 θ' の化学物質 b で覆われた平滑な固体表面の接触角 θ_i は Cassie の式によって

$$\cos \theta_i = x \cos \theta + x' \cos \theta'$$

と表される．このとき特に物質 b を気体 (空気) とみなせば $\cos \theta' = -1$ となり，接触角は面積比 x を使って

$$\cos \theta_i = x(1+\cos \theta) - 1$$

と表される．これが Cassie の式による凹凸表面の接触角表式であり，(15)式に対応する．物質 b を気体 (空気) とみなした不均質な固体表面は，凹部全体に (すりきり一杯に) 気相が吸着した凹凸な固体表面と等価なのである．

(9)式に(13)式，(14)式を代入して計算した $\cos \theta_r$ 対 $\cos \theta$ の数値例を Fig. 7a と Fig. 7b に示す． $|\cos \theta|$ の小さい領域では(9)式は Wenzel の式に一致し (いわゆる Wenzel モードを取り)， $\cos \theta_r$ 対 $\cos \theta$ は原点を通る傾き γ の直線となる． $|\cos \theta|$ が大きくなるとその直線から外れだし，吸着を伴ういわゆる Cassie モードに移行 (転移) する．固体表面の疎水性があがると固-液界面に気相が吸着しやすくなり，逆に親水性があがると固-気界面に液相が吸着しやすくなるためである．そして最終的に(9)式は $\cos \theta_r=1$ または $\cos \theta_r=-1$ に収束する．

Fig. 7a から， γ が大きいほど $|\cos \theta_r|$ が大きくなって，凹凸面の撥水性あるいは親水性が向上することを確認できる．ただし γ が大きいほど Wenzel モードをとる $\cos \theta$ の範囲が狭くなって，撥水性あるいは親水性の向上は頭打ちする．

この頭打ちは，Fig. 7b に示すように，接触率 ξ が小さいほど軽減する．すなわち接触率 ξ の小さい，針状の尖った凹

Fig. 7 Numerical examples of the relationship between $\cos \theta_r$ and $\cos \theta$, calculated from the theory taking account of adsorption of gas onto solid-liquid interfaces and that of liquid onto solid-gas interfaces: the dependence on a) the surface-area density γ and b) the contacting ratio ξ of a rough surface.

凸面ほど撥水性や親水性が高くなる．接触率 ξ が小さいほど，(i) Wenzel モードをとる $\cos \theta$ の範囲が広がる (吸着が起きにくくなる) 一方で，(ii) 吸着が起きたときは吸着相が固体表面を広く覆うためである．

疎水性の固体表面 ($\cos \theta < 0$) を例にこの事情を説明しよう．まず，気相の吸着は，固体-液滴界面の界面エネルギーあるいは(9)式の右辺第三項 $xy \cos \theta + S_{23}(x)$ を極小化しようとしておこる．ところが(13)式，(14)式の下で接触率 ξ が 0 に近づく (定数 A が 1 に近づく) と $S_{23}(x)$ の ($x \neq 0$ での) 極小値が大きくなる．このため $xy \cos \theta + S_{23}(x)$ は $x=0$ で極小となりやすく，気相吸着による $x \neq 0$ での極小化がおきにくい．固体表面の接触率 ξ が小さいと気相が吸着しても，新たに発生する気-液界面の面積が大きくなり，界面エネルギーを得ずらいのである．

一方で，いったん吸着がおきてしまえば，“吸着した気相”は大きな面積 $S_{23}(\bar{x})$ をもって固体表面を覆っている．(10)式の示すように，この状態は接触角 θ_r を増大させ，高撥水性をもたらす．接触率 ξ が小さいほど接触角 θ_r が大きくなることはもともと Cassie の式 ((15)式) でも予言されていたことである．

最後に，親水性や撥水性に影響を及ぼす凹凸のスケールに

について触れておこう。それは、数十 nm～数百 μm のスケールだと予想される。数百 μm という上限は、ぬれの実験で通常用いる液滴径（～数 mm）よりも凹凸のスケールは小さくなければならないという条件からきている。一方、数十 nm という下限は巨視的物理学の限界からきている。我々は凹凸面を構成している微細な面素に対して（巨視的物理量である）界面張力を定義し、その表面積倍として凹凸面の界面エネルギーを求めた。この方法が正当化されるのは凹凸のスケールが巨視的な場合、すなわちおよそ数十 nm 以上の場合と考えられる。これよりも細かい凹凸が界面エネルギー（見かけの界面張力）に与える寄与はもはや量子力学的な問題となり、表面積倍という単純な形では表せない。

4. ぬれの実験（フラクタル表面の例）

今や多くの超親水性、超撥水性表面が作られていて、二十年前の古典的な実験^{2,7,8,11-13)}に興味をひかれる方は少ないと拝察されるので、ごくごく手短かに結果をまとめる。

4.1 アルキルケテンダイマー表面

前節の理論的予測によれば、疎水性物質でフラクタル表面を作れば超撥水表面が得られるはずである。そんな中、最初に着目したのは紙のにじみ防止剤（サイズ剤）として使われていたアルキルケテンダイマー（AKD）というワックスであった。過去に AKD の SEM 写真にフラクタル的な構造を見出していたためである。

市販の AKD を用いて、すぐに接触角 160 度程度の撥水表面がえられた。そこで、精製をおこなうなどして純度の高い AKD を合成した結果、Fig. 8a に示すような接触角 174 度の超撥水性表面がえられた。この試料は、合成した AKD を 90℃ に加熱し融解した後、ガラス板上にぬり、室温で固化させたものである。AKD の表面を透過型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、予想通り複雑な凹凸構造をしていた（Fig. 9）。比較のため、剃刀で切断した（平滑な）AKD 表面の接触角を測ったところ、せいぜい 109 度であった（Fig. 8b）。

AKD 表面がフラクタルであるかを確認するため、試料断面の SEM 写真にボックスカウンティング法を適用してフラクタル次元を求めた。その結果、“AKD 断面”は $l = 0.2 \mu\text{m}$ から $L = 34 \mu\text{m}$ の範囲において $D_{\text{cross}} = 1.29$ という次元をもっていた（Fig. 10 を参照）。したがって、“AKD 表面”はその範囲で次元 $D \cong D_{\text{cross}} + 1 = 2.29$ をもつフラクタルとわかった。なお、Fig. 10 中の r は SEM 写真を格子状に分割したときの格子（正方形のボックス）の 1 辺の長さを、 $N(r)$ は

AKD 表面に触れるボックスの数を表す。 $\log N(r)$ 対 $\log r$ の傾きの絶対値がフラクタル次元を表し、その傾きが -1 から外れる範囲の下限と上限から l と L を定めた。

種々の表面張力の液体に対し、平らな AKD 表面上の接触角 θ とフラクタル状 AKD 表面の接触角 θ_f の関係を求めた。液体としては水と 1,4-ジオキサン（の混合液）を用い、その混合比を変えることによって θ を変化させた。（6）式の表

Fig. 9 SEM images of a fractal AKD surface: a) top view, b) cross section.

Fig. 10 Result of the box counting measurement applied to a cross section of AKD surfaces. The cross section has a fractal dimension of 1.29 in the range between 0.2 and 34 μm .

Fig. 11 Experimental data expressing the relationship between $\cos \theta_f$ and $\cos \theta$ for AKD surfaces. This behavior agrees well with the theoretical prediction shown in Fig. 5. In particular, the slope of data around at the origin is close to the value of $(L/l)^{D-2}$ determined by the box counting measurement.

Fig. 8 Water droplet on AKD surfaces: a) fractal AKD surface ($\theta_f = 174^\circ$), b) flat AKD surface ($\theta = 109^\circ$).

す直線とあわせて、結果を **Fig. 11** に示す。なお、(6)式の $(L/l)^{D-2}$ には、ボックスカウンティング法で定めた値 $(34/0.2)^{2.29-2} \cong 4.43$ が代入してある。得られた実験結果は **Fig. 5** の挙動とよく一致した。

4.2 金属（アルミニウム）表面

金属表面のフラクタル化による超親水・超撥水表面の作成も試みた。

たとえばアルミニウムでは陽極酸化法によって表面をフラクタル化した。具体的には、アルミニウム板（30 mm×50 mm×0.2 mm）二枚を 0.5M の硫酸水溶液中に電極として挿入し、電極電流密度 10 mA/cm² の条件下で 2 時間電気分解処理を行った。これによって陽極のアルミニウム板表面に微細な凹凸構造が形成された。断面の SEM 写真から、凹凸構造の次元をボックスカウンティング法で求めたところ 1.16 となっており、得られた表面は 2.16 次元のフラクタルとわかった。

アルミニウムは親水性であるため、この表面は水の接触角が 3 度以下の超親水性表面となった。この表面をフッ素系シランカップリング剤（1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリクロロシラン）で疎水処理することによって、水の接触角 167 度の超撥水表面が得られた。

5. おわりに

日本真空学会から本稿執筆の機会をいただき、久しぶりにフラクタル表面のぬれ現象を振り返らせていただいた。すべてが既報の内容であるが、先だって行われた講演会（表題の脚注を参照）で質問が多かった 3.3 節の内容については少し丁寧に筆をついやしてみた。少しでも皆様のお役に立てば幸いである。

3.3 節のスタンスもそうであったように、超親水・超撥水現象は、表面積さえ大きければフラクタルに限らぬ任意の凹凸面で期待できることである。ただ、フラクタルというのは表面積を大きくするのにまったくもって適した構造である。それゆえ実験的に表面積の大きな凹凸面を作りたいときがあれば、フラクタル表面も忘れずに仲間に加えていただければ筆者にとってこのうえのない喜びである。

〔文 献〕

- 1) R. D. Hazlett: J. Colloid and Interface Science, **137** (1990) 527.
- 2) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii: Langmuir, **12** (1996) 2125.
- 3) B. B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982).
- 4) H. Takayasu: *Furakutaru* (Fractal) (Asakura Publishing Co., Ltd., Tokyo, 1986) [in Japanese].
- 5) T. Onda: in *Cyoshinsui-cyohassuika gijyutsu* (Superwetting & super-water-repellency technology), (Gijyutsujohokuyokai, Tokyo, 2000) Ch.2 [in Japanese].
- 6) T. Onda: in *Hyomenkagaku no kiso to oyo* (Basis and application of surface science), ed. Surface Sci. Soc. of Japan (Enu Ti Esu, Tokyo, 2004) Ch.10, Sec.3 [in Japanese].
- 7) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii: OYO BUTURI, **64** (1995) 788 [in Japanese].
- 8) T. Onda: T IEE Japan, **116-A** (1996) 1041 [in Japanese].
- 9) T. Onda: Butsuri, **53** (1998) 107 [in Japanese].
- 10) A. W. Adamson and A.P. Gast: *Physical Chemistry of Surfaces* (John Wiley & Sons, New York, 1997) 6th ed., Ch.X, Sec.7.
- 11) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh and K. Tsujii: J. Phys. Chem., **100** (1996) 19512.
- 12) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh and K. Tsujii: J. Jpn. Oil Chem. Soc., **46** (1997) 649 [in Japanese].
- 13) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda and S. Shibuichi: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **36** (1997) 1011.