傾斜平板上の液滴の転落機構*

(第2報, 自己組織化単分子膜試料板の転落角度)

加藤 健 司^{*1}, 東 根 光 善^{*1}
中 本 憲 史^{*2}, 東 恒 雄^{*3}

On the Sliding down of Liquid Drops on Inclined Plates (2nd Report, Sliding Angles on SAMs Surfaces)

Kenji KATO^{*4}, Mitsuyoshi HIGASHINE,
Norifumi NAKAMOTO and Tsuneo AZUMA

^{**} Department of Mechanical Engineering, Osaka City University,
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi, Osaka, 558-8585 Japan

The sliding angle of liquid drops on inclined plates were investigated in order to evaluate the characteristics of SAMs (Self-Assembled Monolayers) surfaces. The contact angles and sliding angles for two kinds of test liquids, i.e., BCA and Ethylene glycol, were measured on 4 kinds of SAMs surfaces made by the immersion method with different immersion times. The contact angle hysteresis became minimum on the standard film, i.e., the most homogeneous surface. The experimental sliding angles ϕ agreed well with the theory discussed in the preceding report. Using the small drop (1 μ L), the difference of ϕ between the standard film and others could be made larger than that of the contact angle hysteresis. The film characteristics can be evaluated from rather simple measurement of sliding angles. The 3-dimensional drop profile on the inclined plate was discussed from an approximate theory. Assuming circle and ellipse as the attached surface profile, the drop configuration was calculated from the approximate Laplace equation. The results agreed well with the experimental profiles.

Key Words: Liquid Drop, Surface Tension, SAMs, Contact Angle, Wetting, Inclined Plate, Condensation, Thermophysical Property

1. 結 言

傾斜平板上に付着した液滴の転落は、塗装や凝縮を扱う熱交換器など、さまざまな工業分野で問題となる現象である。また、液滴が転落する角度は、ぬれ性を表す接触角よりも測定が容易であるため、表面性状の評価法の一つとして期待される。最近では、転落角度の計測から、超はっ水性などの表面特性を評価する試みがしばしば行われている⁽¹⁾。しかしながら、転落角度や転落が生じる液滴の体積を系統的に整理し、理論的に正確な予測を与えた報告例は見当たらない^{(2)~(5)}。本研究は、固体表面のぬれ性や液体の物性によって決まる液滴の転落のメカニズムを、理論的、実験的に検討することを目的としている。第1報では、所定の体積の液滴を水平板上に置き、平板を傾斜させた場合を対象とし、液滴の転落角度を力学的観点から理論的に考察した。数種類の試料平板と供試液体の組合せに対し、転落角度の測定値は理論値とよく一致

することを示した⁽⁶⁾。

本報告では、第1報の理論結果をもとに、液滴の転落角度から表面特性の評価を行う手法について検討を行う。表面に存在する微視的な欠陥やあらさ、不均質などの影響は、接触角の値に反映され、その結果転落角度も変化することが予想される。ここでは、近年さまざまな工業分野への応用として注目されている自己組織化単分子膜(Self Assembled Monolayers, 以下SAMsと記す)を対象として、微視的な欠陥をもつ膜と一様な膜について、接触角ならびに転落角度の測定を行う。その結果から、第1報の理論的考察の妥当性を示すとともに、転落角度の測定から膜性状の違いを判別する手法の可能性について検討する。

転落角度の検討に加え、傾斜平板上の液滴形状について考察する。三次元的な液滴形状については、従来近似的な解析や数値計算による検討が行われている⁽³⁾⁽⁷⁾。しかしながら、液滴の設置方法や体積、傾斜角度などを变化させた条件下で、実際の形状とよく一致する理論解を求めた例は見当たらない。ここでは、転落に至るまでの液滴挙動の観察結果を参考にして、平板への付着面形状を適当に近似し、簡便な方法で液滴形状を求める手法について考察を行う。

* 原稿受付 2007年2月5日。

^{*1} 正員、大阪市立大学大学院工学研究科(☎ 558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138)。

^{*2} 日本曹達(株)(☎ 290-0045 市原市五井南海岸12-54)。

^{*3} 正員、フェロー、大阪市立大学大学院工学研究科。

E-mail: katoh@mech.eng.osaka-cu.ac.jp

2. 理論的考察

2・1 液滴の転落角度 第1報では、液滴が転落する臨界条件について考察を行った。液滴の転落角度の理論的な算出方法について簡潔に述べる。図1に、傾斜平板上を転落する瞬間の液滴を、側方および上方から見た模式図を示す。座標系として、液滴付着面の最大幅の中心を原点にとり、平板面内上方および幅方向に x 軸および z 軸、平板に垂直に y 軸をとる。液滴が転落するとき、図1中の液滴付着面のうち、 $x < 0$ の部分の接触線 C1 上には前進接触角 θ_A が、 $x > 0$ の接触線 C2 上には後退接触角 θ_R が現れる。 $\theta_A(\theta_R)$ は、接触線が移動を開始するときに現れる接触角の最大値(最小値)とみなすことができる。このとき、付着面周囲接触線上に作用する表面張力と液滴の重力の平板接線方向の釣合いより、次式が成立する⁽³⁾⁽⁶⁾。

$$2a\sigma(\cos \theta_R - \cos \theta_A) = \rho g V \sin \phi \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $2a$ は液滴の最大幅、 σ 、 ρ および g はそれぞれ液滴の表面張力、密度および重力の加速度である。また、右辺の V は体積で、 ϕ は平板の傾斜角度を表す。式(1)中の幅 $2a$ がわかれば、(1)所定の体積 V の液滴の転落角度 ϕ 、(2)傾斜角度 ϕ に設定した平板上での液滴の転落体積 V が計算できる。ここでは、上記(1)を考察の対象とし、所定の体積 V の液滴を水平板上に設置した後、試料平板を傾けた場合について検討を行う。

液滴設置後に平板を傾けた場合、液滴は下方に伸張するが、その最大幅は一定に保たれる。これは、系のエネルギーが最小になるように液滴が変形するためと考えられる⁽⁶⁾。水平平板上に置かれた液滴形状は、軸対称ラプラスの方程式から比較的簡単に求めることができる。液滴を膨張させて水平板上に設置するとき、

液滴周囲には前進接触角 θ_A が現れる。この境界条件ならびに所定の体積を満たすよう、軸対称ラプラスの方程式を数値的に解き、液滴形状を求めた。その液滴径を $2a$ として式(1)に代入し、転落角度 ϕ を算出した。なお、転落角度を算出する方法の詳細については第1報⁽⁶⁾を参照されたい。

2・2 傾斜平板上の液滴形状 傾斜平板上の液滴は、その形状が三次元的となり、境界条件も複雑なため、数値計算でもその算出は容易ではない⁽⁷⁾。ここでは、より簡便な方法で液滴形状を近似的に求める方法について検討する。

液滴形状を算出するうえで、境界条件として必要となる液滴の付着面形状について考える。水平板上の液滴周囲は、平板と前進接触角 θ_A で接している。この状態から平板を傾けると、前述のように液滴の最大幅は変化することなく、付着面は下方に伸びる。図1平面図において、 $x > 0$ の領域の周囲接触線 C2 は、変形することなく円形を保つ。なぜなら、水平状態のとき θ_A で接していたため、後退接触角 θ_R に達するまで、接触線 C2 が下方(後退方向)に移動を開始することはないからである。したがって、平板の傾斜角度を増加させたとき、C2 上の接触角は減少しながら、接触線は静止状態を保つ。一方、 $x < 0$ の C1 は下方(前進方向)に伸び続ける。そして、ある限界の傾斜角度 ϕ に達すると、C2 上の接触角が θ_R に等しくなり、液滴全体の転落が始まる。後述する本実験条件下では、実際にこのような接触線の挙動を観察することができた。

本研究における液滴形状の解析では、上述の転落に至る過程を考慮して、液滴の幅に水平状態での値を用いる。また、 $x > 0$ の接触線 C2 を円、 $x < 0$ の接触線 C1 をだ円で近似する。

液滴の形状は、一般に次の三次元ラプラスの方程式から決定される⁽⁸⁾。

$$\sigma \frac{-(1+y_z^2)y_{xx} + 2y_x y_z y_{xz} - (1+y_x^2)y_{zz}}{(1+y_x^2+y_z^2)^{3/2}} = -\Delta\rho g(y \cos \phi + x \sin \phi) + \Delta P \cdots \cdots (2)$$

上式は、気液界面における液滴内外圧力差と表面張力の釣合いを表す方程式である。式(2)において、 y_x などは $y=y(x, z)$ の x に関する偏微分を表す。また、右辺の $\Delta\rho$ は気液の密度差、 ΔP は原点における静水圧(ゲージ圧)を表し、境界条件などから陰的に決定される量である。ここでは、式(2)を直接扱うことを避け、液滴形状を簡便な方法で求めることを目的として、図1の液滴の yz 断面内に現れる形状を円弧で近似する。なお、試みとして断面形状をだ円で近似した計算も行ったが、4章で示す液滴形状の計算結果にほとん

Fig. 1 Schematic of liquid droplet on an inclined plate

ど差は認められなかった。液滴頂部の高さ $h=h(x)$ とすれば、液滴断面形状として次の関係を書くことができる。

$$\left(y + \frac{b^2 - h^2}{2h}\right)^2 + z^2 = \left(\frac{h^2 + b^2}{2h}\right)^2 \quad (3)$$

$$x \geq 0: b = \sqrt{a^2 - x^2}$$

$$x < 0: b = \sqrt{a^2 - (x/\beta)^2} \quad (4)$$

ここで、 b は x における付着面の半幅、 β は、 $x < 0$ のだ円の長短径比を表す。式(3)および式(4)の関係を式(2)に代入して整理すると、 $h(x)$ に対する次の常微分方程式を得ることができる。

$$\sigma \left\{ -\frac{\frac{d^2 h}{dx^2}}{\left\{1 + \left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right\}^{3/2}} + \frac{2h}{(h^2 + b^2)\sqrt{1 + \left(\frac{dh}{dx}\right)^2}} \right\} = -\Delta \rho g(h \cos \phi + x \sin \phi) + \Delta P \quad (5)$$

式(5)の2階常微分方程式を解くため、二つの境界条件が必要となる。これに加え、式(5)中には未知のパラメータ β と ΔP が含まれる。式(5)を解く際、次の四つの条件を考える。

$$x = -\beta a: h = 0 \quad (6 \cdot a)$$

$$x = -\beta a: \frac{dh}{dx} = \tan \theta_A \quad (6 \cdot b)$$

$$x = a: h = 0 \quad (6 \cdot c)$$

$$V = \int_{-\beta a}^a \left(\frac{h^2 + b^2}{2h}\right)^2 \{\cos^{-1} t - t\sqrt{1-t^2}\} dx$$

$$\left(t = \frac{b^2 - h^2}{b^2 + h^2}\right) \quad (6 \cdot d)$$

式(6・d)は、液滴の体積 V に対する条件を表す。なお、本研究では、転落に至るまでの任意の傾斜角度における液滴形状を求めることを目的とし、液滴後端の接触角に対する条件は課していない。適当な β と ΔP に対し、式(6・a)と式(6・b)の初期条件のもと、式(5)の解を、ルンゲ・クッタ法による数値計算から求めた。式(6・c)と式(6・d)の条件を満足するよう、 β と ΔP をニュートン法により繰返し修正し、液滴形状を算出した。

3. 実験装置および方法

3・1 試料板および供試液体 本実験で用いた試料板は、日本曹達(株)が開発した浸漬法により、シリコンウエハ基板上に SAMs を施したものである⁽⁹⁾。SAMs 膜の模式図を図2に示す。SAMs 分子は、アルキル鎖の両端にシリル基と機能性官能基をもつ構造をとる。SAMs 分子を含む形成溶液に基板を浸すと、シリル基が基板と共有結合し、アルキル鎖のファン・デル・ワールス相互作用により、自発的に高度な配向

Fig. 2 Schematic of SAMs molecules

Fig. 3 Surface observation of SAMs by AFM

をもった単分子膜が生成される。機能性官能基を変えることにより、電気伝導性やはつ水性・親水性など種々の特性を表面に課することができ、電子デバイスやバイオセンサ等、さまざまな分野への応用が期待されている⁽¹⁰⁾。ここでは、はつ液性を示す CH_3 を機能性官能基としてもつオクタデシルシラン単分子膜を実験対象とした。

本実験で用いた試料板の作成方法を簡略に述べる。シリコンウエハ板を、クリーンルーム(クラス 1000, 24°C , 50%RH)の環境下で UV/オゾン処理した後、SAMs 形成溶液に浸漬させる。今回は、膜の性状を変化させるため、浸漬時間を変化させた4種類の試料板を作成した。本浸漬法では、浸漬時間約 5 min で基板上に一樣な単分子膜が形成される⁽⁹⁾。この 5 min を標準膜とし、膜生成が不十分な浸漬時間 2 min および 3.5 min、さらに 5 min 以上浸漬を行い、単分子膜の上に結合の弱い膜が重なる長時間膜(浸漬時間 10 min)の4種類を実験対象とした。これら試料板は炭化水素系溶剤で超音波洗浄を行い、乾燥させたものを測定に用いた。なお、長時間膜において形成される多層部分は、基板と共有結合をしていないため、超音波洗浄によってはく落する場合もありうる。したがって、浸漬時間に対応した膜性状に再現性があるか定かではない。以下においては、上記長時間膜を多層構造が見られる一つの欠陥膜として取扱い、具体的な浸漬時間を議論の対象としない。

図3に、上記各試料板表面の原子間力顕微鏡 (AFM) による観測結果を示す。画像は $5 \times 5 \mu\text{m}$ の大

きさに対応しており、図3中の濃淡は表面の高さ分布を表している。浸漬時間2 minの図3(a)では、単分子膜が結晶成長しているようすが認められ、原料分子鎖長由来である膜厚(約2.2 nm)が観察できる。また、成膜が十分でないため基板の露出した部分があり、図3(a)の中央下部には大きな欠陥が認められる。図3(b)の浸漬時間5 min(標準膜)では、表面の凹凸は1 nm以下で、均質で様な膜が形成されていることがわかる。さらに浸漬時間を長くした図3(c)の長時間膜では、多層構造の部分が欠陥として現れ、局所的に膜厚の大きい部分が認められる。基底単分子膜の上に付着したSAMs分子は、図2のような秩序的な配向をもたず、はつ液性を示す官能基以外の部位も表面に露出ようになる。多層構造によるあらさの変化以外に、このような表面構造の非一様性が、液体とのぬれ性に変化を与えることが予想される。

SAMs表面の組成を、各浸漬時間について測定した結果を表1に示す。表1中には、基板Siに対するSAMs分子の構成要素である炭素の組成比 f_c を、XPS(光電子分光分析)を用いて測定した結果が示されている。浸漬時間が進むにつれ、表面上のSAMs分子数が増加していることがわかる。長時間膜では、基準となる5 minの標準膜より炭素量が多くなり、多層構造の欠陥が局所的に現れていることがわかる。

SAMs試料板に対する接触角と転落角度を測定する供試液体として、本実験ではブチルカルビトールアセテート(Butyl Carbitol Acetate, 以下BCAと記す)およびエチレングリコールを用いた。各供試液体の、設定温度25°Cにおける物性値を表2に示す。表面張力は電子てんびんを利用したWilhelmyのつり板法により、密度はボーメの比重計により計測した。

3・2 接触角の測定 本実験で対象としたSAMs試料平板のように、nmレベルで滑らかかつ均質な表面では、欠陥の存在により接触角履歴($\theta_A - \theta_R$)が微妙に変化することが予想される。より均質な表面では

接触角履歴は小さく、欠陥が増えれば大きくなると考えられる⁽¹¹⁾。本実験では、転落角度の測定に先立ち、SAMs試料板の接触角を測定し、膜表面構造とぬれ性との相関について検討を行う。

接触角の測定法として、一般に、軸対称液滴の形状を計測し、軸対称ラプラスの方程式の解との比較から接触角を求める方法の精度が高い⁽¹²⁾。この方法では、液滴設置の際に外乱を与えないよう、平板に設けた小孔から液のしみ出しや吸込みを行い、接触線を前進・後退させ、液滴形状の測定を行うのが望ましい。しかしながら、本実験で用いるシリコンウエハは材質的にもろく、表面を損傷することなく小孔を設けるのはそれほど容易ではない。また、実際の製品の品質管理を考えた場合、板に加工を施すのは好ましいことではない。

本実験では、接触角の測定に対し、以前著者らが提案した二次元メニスカスの離脱を利用する手法を用いた⁽¹³⁾。その測定原理について簡単に述べる。図4(a)は、後退接触角の測定法の原理を表したものである。図4(a)のように、試料平板 S_1 と固定台 S_2 からなるブロックを供試液体中から引き上げると、試料板と後退接触角 θ_R で接した二次元の液体メニスカスが形成される。ブロックをある臨界高さ H_c まで引き上げると、メニスカスの一部が固定台壁面に付着し、液体ははがれ落ちる。二次元メニスカス形状から、 H_c と θ_R の関係を理論的に求めることができ、後退接触角が測定できる。前進接触角の測定では、図4(b)のようにブロックの上下を反転させ、液中に沈めていく。前進接触角で接したメニスカスが固定台に接触し、全体をぬらす瞬間を目視で観察し、そのときの深さ H_c より θ_A を求めることができる。なお、本測定法の詳細については、文献(6)、(13)を参照されたい。

接触角の測定に当たり、SAMs試料板は、エタノールおよび有機溶剤(NSクリーン [(株)ジャパンエナ

Table 1 Composition ratio of carbon on SAMs surfaces

Immersion time (min)	2	3.5	5	long time
f_c	1.94	2.24	2.37	2.39

Table 2 Physical properties of test liquids (25°C)

Test liquids	$\sigma \times 10^3$ (N/m)	ρ (kg/m ³)
BCA	29.9 ± 0.2	975.1 ± 1.0
Ethylene glycol	48.4 ± 0.2	1110.3 ± 1.0

Fig. 4 Principle of measuring contact angles

ジー製])を交互に用いて複数回洗浄し、水分やほこり、また異分子の吸着物を除去した。浸漬時間の短い2, 3.5, 5 minの試料板については、さらにエタノールで超音波洗浄を行った。長時間膜では、過度の洗浄により多層部分がはく落する可能性があるため、超音波洗浄は行っていない。これらの洗浄後、デシケータ内で数時間乾燥させ、エアブローでほこりを除去した後、接触角の測定を行った。室温は設定液温と同じ25±0.3°Cに設定し、グローブボックス内で測定を行った。各浸漬時間のSAMs膜に対し、それぞれ4枚の試料板を用意し、上記の方法により合計8回以上前進・後退接触角の値を測定して、その平均値を採用した。

3・3 転落角度の測定 上述の接触角を精度よく測定するのは、一般にそれほど容易ではない。本研究では、接触角の代わりに液滴の転落角度の計測から、SAMs表面の一様性を検出する方法について検討を行う。

液滴の転落角度について、本実験で用いた装置の概略を図5に示す⁽⁶⁾。試料平板①を取付ける固定台②は回転可能で、任意の傾斜角度に設定できる。まず、固定台を水平にして、所定の体積の軸対称液滴を設置する。本実験では、液滴設置時における振動などの外乱を小さくするよう、図5のようにマイクロシリンジポンプ⑥を用い、先端を鋭利にした外径0.3 mmのシリコンチューブから約0.3 μL/min ずつ供試液体を試料板上にしみ出し、液滴を作成した。

ところで、浸漬時間によるSAMs試料板の接触角履歴($\theta_A - \theta_R$)の差は、後述の実験結果で示すように、3°未満と小さな値である。転落条件を決める式(1)からわかるように、接触角履歴の大きさに依存して、転落角度 ϕ は変化する。表面性状を転落角度 ϕ から判別する際、小さな接触角の変化に対し、転落角度 ϕ が敏感に変化することが望ましい。 $\Delta c \equiv \cos \theta_R - \cos \theta_A$ として、 Δc に対する ϕ の感度は、式(1)より次のように計算できる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial (\Delta c)} = \frac{\sigma}{\rho g V \cos \phi} \left\{ 1 + 2 \frac{\partial a}{\partial (\Delta c)} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 5 Schematic of experimental apparatus

式(7)より明らかなように、液滴の体積 V を小さくすれば、左辺の感度を大きくすることができる。一方、本実験における転落角度を正確に予測するには、2・1節で述べたように、液滴の周囲に前進接触角が現れる必要がある。上述の方法で水平板上に液滴を作成し、写真撮影した形状と、軸対称ラプラスの方程式から求めた理論曲線との比較から前進接触角を求めた⁽⁶⁾。その結果、液滴の体積が1 μL以上では、3・2節で述べた方法で測定した前進接触角と0.5°以内で一致することが確認できた。以上のことから、本実験では V を1 μL($\equiv 1 \text{ mm}^3$)とし、転落角度の測定を行った。また、2・1節で述べた理論的計算結果の妥当性を確認するため、浸漬時間3.5 minと5 minの膜に対しては、他の体積についても転落角度の計測を行った。なお、後退接触角は針を引き抜く際の外乱に敏感であり、上述と同様な方法で液を引き抜いた後に測定した接触角の値は、3・2節の方法で求めた値よりつねに2°以上高い値を示した。

転落角度の測定は、液滴を10倍拡大したデジタルカメラの画像の観察から行った。第1報でも述べたように、転落開始時における液滴の移動速度はかなり小さく(本実験では0.01 mm/min程度)、転落角度の決定には注意が必要である。今回の測定では、液滴の移動を判別できる限界が0.05 mm程度であったため、その距離を動く時間以上液滴を放置して観察を行った。水平板上に液滴を設置した後、試料板の傾きを0.5°ずつ増加させ、設定した傾斜角度において、液滴後端近傍の拡大画像を5~10 min観察した。後端部の移動が認められた場合、液滴先端を同じ時間だけ観察し、液滴先端、後端とも連続して移動している状況を確認し、転落角度として決定した。転落角度 ϕ の測定後、 ϕ より0.5°低い傾斜角度に設定し、20 min以上放置して液滴の移動がないことを適宜確認している。測定には浸漬時間ごとに4枚ずつ試料板を用い、1枚の試料板当たり4個以上の液滴について転落の観察を行った。 ϕ の平均値に対する標準偏差は0.5°であった。

3・4 液滴形状の測定 傾斜板上のBCAおよびエチレングリコールの液滴形状を、図1のように側方および上方からデジタルカメラにより撮影した。SAMs試料板の接触角履歴および転落角度は小さいため、液滴形状は前後対称の球形に近いものとなる。2章で述べた近似的な計算方法の妥当性を明確にするため、接触角履歴および転落角度が大きいエチレングリコール-塩化ビニルの組合せに対しても液滴形状の撮影を行った。図6に液滴の写真例を示す。一つの実

Fig. 6 Photograph of drop on inclined plate (Ethylene glycol-vinyl chloride, 5 μ L)

験条件に対し、6個の液滴の写真撮影を行い、それらの平均から形状曲線を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 接触角の測定結果 各浸漬時間に対するSAMs試料板について、接触角の測定結果を表3および図7に示す。表3および図7中には、測定値の標準偏差が併せて示してある。本実験の測定法において、接触角の標準偏差はほとんどの場合 0.5° 以内であり、再現性も同じ誤差範囲内であった。図7を見ると、浸漬時間に対する接触角の変化は、BCA、エチレングリコールともに同じ傾向を示している。すなわち、前進接触角 θ_A は、浸漬時間とともに増加し、5 minからほぼ一定となる。後退接触角 θ_R については、浸漬時間5 minの標準膜で最大値をとっている。浸漬時間が増すにつれ、膜の生成が進み、はつ液性が向上して接触角は増加する。しかしながら、浸漬時間が5 minを超えると多層膜が形成され始め、2章で述べた表面構造の変化が現れる。このような変化が θ_R の値に影響を与え、減少し始めることが予想される。表3や図7からわかるように、浸漬時間に対するこれら接触角の変化は、BCAのほうがエチレングリコールよりも顕著であった。

表4は、各浸漬時間における接触角履歴($\theta_A - \theta_R$)を表している。2種類の供試液体とも($\theta_A - \theta_R$)は標準膜で最も小さくなっている。予想されるとおり、表面が一樣で欠陥の少ない膜において接触角履歴が小さくなっており、接触角の測定から表面性状の判別が可能と考えられる。しかしながら、各浸漬時間における接触角履歴の変化は小さく、判別には精度の高い計測が必要となる。

4.2 転落角度の測定結果 浸漬時間3.5 minおよび5 min(標準膜)の試料板について、転落角度 ϕ の液滴体積 V に対する変化を図8に示す。図8は、BCAに対する測定例を表している。図8中には、2.1節の方法で算出した理論値が比較のため示してある。

Table 3 Measured contact angles

Immersion Time (min)		2	3.5	5	long time
BCA	θ_A°	49.8 (0.4)	52.2 (0.3)	52.0 (0.4)	51.8 (0.5)
	θ_R°	45.9 (0.5)	47.3 (0.4)	49.4 (0.4)	48.1 (0.4)
Ethylene Glycol	θ_A°	82.5 (0.4)	83.0 (0.5)	83.6 (0.5)	83.2 (0.5)
	θ_R°	78.3 (0.6)	79.2 (0.4)	80.4 (0.5)	79.4 (0.4)

Table 4 Contact angle hysteresis ($\theta_A - \theta_R$) $^\circ$

Immersion time (min)	2	3.5	5	long time
BCA	3.9	4.9	2.6	3.7
Ethylene glycol	4.2	3.8	3.2	3.8

Fig. 7 Change of contact angles with immersion time

Fig. 8 Change of sliding angles with drop volume (BCA)

すなわち、接触角として表3の値を用い、水平板上の軸対称液滴形状から液滴幅を求め、式(2)から算出した転落角度 ϕ を示す。図8より、測定値は理論曲線とよく一致しているのがわかる。エチレングリコールに

Table 5 Comparison of experimental sliding angles with theory ($1 \mu\text{L}$)

Immersion Time (min)		2	3.5	5	long time
BCA	ϕ (Exp.)	20.8	25.6	14.2	20.3
	ϕ (Theory)	20.6	26.0	13.8	19.8
Ethylene Glycol	ϕ (Exp.)	32.3	29.0	24.4	29.3
	ϕ (Theory)	32.7	29.1	24.1	29.1

(a) BCA

(b) Ethylene Glycol

Fig. 9 Comparison of drop profiles with approximate theory (SAMs surface, $1 \mu\text{L}$)

ついても、実験値は理論値とよく一致した。今回扱ったような接触角履歴が小さく均質な表面に対しても、第1報で提案した手法により転落角度が計算できる。図8より、液滴体積の増加とともに、浸漬時間による転落角度の差は小さくなる。3章で述べたように、接触角履歴の違いを明確に示すためには、体積の小さな液滴で転落角度を測定する必要がある。

$1 \mu\text{L}$ の液滴に対する転落角度 ϕ の測定値と理論値の比較を表5に示す。すべての浸漬時間において、測定値は理論値と 0.5° 以内の差で一致した。浸漬時間による転落角度の変化を見ると、 ϕ は標準膜で最小となっており、その値は、BCA では 6° 以上、エチレングリコールでも 4° 以上、他の膜より小さくなっている。この差は表4の接触角履歴の差よりも顕著である。以上の結果より、本実験の $1 \mu\text{L}$ の液滴を用いた転落角度の測定から、膜の品質評価を行うことが可能と考えられる。

4.3 液滴形状 浸漬時間 5 min の標準膜に対し、

(a) Side view

(b) Top view

Fig. 10 Comparison of drop profiles with approximate theory (Ethylene glycol-Vinyl chloride, $5 \mu\text{L}$, $\phi = 57^\circ$)

(a) Side view

(b) Top view

Fig. 11 Comparison of drop profiles with approximate theory (Ethylene glycol-Vinyl chloride $5 \mu\text{L}$, $\phi = 48^\circ$)

表5に示した転落角度より約 1° 傾斜角度の小さい状況で測定した液滴形状を図9に示す。図9中には、2章で述べた理論解が比較のため示してある。BCA, エチレングリコールとも、実験値は理論曲線とよく一致しているのがわかる。図10および図11は、塩化ビニル板上でエチレングリコールの液滴形状を測定した結果を理論値と比較した例である。本実験で用いた塩化ビニル板に対するエチレングリコールの前進・後退接触角は、それぞれ、 $\theta_A=59.8^\circ$, $\theta_R=38.8^\circ$ である。ここでは、重力の影響が顕著で、より球形からはずんだ形状となるよう、体積 $5\mu\text{L}$ の計測例が示してある。図10は、転落角度より約 1° 傾斜角度が小さい場合、図11は 20° 小さい場合である。図10(b), 11(b)は、付着面の形状を表したものであり、図中には $x>0$ の付着面を円、 $x<0$ をだ円で近似した曲線が比較のため描かれている。だ円の長短経比は、2章の方法で求めた値を用いている。

液滴頂部の形状を示した図10(a)および図11(a)を見ると、理論曲線は実際の液滴形状をよく近似していることがわかる。図10(a)の転落直前の場合、理論曲線から求めた液滴後端の接触角は、上述の θ_R の測定値と 1° 以内の差で一致した。算出した液滴形状は、転落直前における力の釣り合い状況をよく再現しているといえる。他の条件における液滴についても同様の結果が得られた。図10(b)および図11(b)の付着面の形状は、円およびだ円で近似した形状とほぼ一致しており、だ円の長径は理論的に算出した値にほぼ等しいことがわかる。本実験の方法で設置した液滴に対し、任意の傾斜角度において、提案した近似的な手法により、液滴形状を正確に計算できることがわかる。

5. 結 言

自己組織化単分子膜(SAMs)表面の性状評価法として、液滴の転落角度を利用する手法の可能性について検討を行った。浸漬時間を変化させ、膜質の異なる4種類の試料板を用意し、BCAおよびエチレングリコールに対する接触角および転落角度を測定した。接触角履歴は膜の一様性が高い浸漬時間5minの標準膜で最も小さくなり、表面の一様性との相関を見ることができた。SAMs板上の液滴の転落角度は、第1報で示した方法で算出した理論値とよく一致した。体積 $1\mu\text{L}$ の液滴の転落角度は、標準膜と他の膜で 4° 以上の差があり、膜の性状を接触角よりも明確に評価できる可能性を示した。

傾斜平板上の三次元液滴形状を近似的に求める手法を提案した。転落までの液滴の挙動から、付着面の形状を円とだ円で表し、液滴の断面形状を円弧で近似した。近似したラプラスの方程式を解いて得られた液滴形状は、実験値とよい一致を示した。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号18560175)の援助を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) Miwa, M. et al., Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, Vol. 16 (2000), pp. 5754-5760.
- (2) Furmidge, C. G. I., Studies at phase interfaces. 1. The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention, *Journal of Colloid Science*, Vol. 17 (1962), pp. 309-324.
- (3) Dussan, V. E. B. and Chow, R. T. P., On the Ability of Drops or Bubbles to Stick to Non-Horizontal Surfaces of Solids, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 137 (1983), pp. 1-29.
- (4) Extrand, C. W. and Kumagai, Y., Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation Between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 170 (1995), pp. 515-521.
- (5) ElSherbini, A. I. and Jacobi, A. M., Retention Forces and Contact Angles for Critical Liquid Drops on Non-Horizontal Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299 (2006), pp. 841-849.
- (6) Katoh, K. et al., On the Sliding Down of Liquid Drops on Inclined Plates (1st Report, Critical Inclination Angles of Plates), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 72 (2006), pp. 1287-1294.
- (7) Dimitrakopoulos, P. and Higdon, J. J. L., On the Gravitational Displacement of Three-Dimensional Fluid Droplets from Inclined Solid Surfaces, *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 395 (1999), pp. 181-209.
- (8) Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., (1990), pp. 1-52, John Wiley & Sons, New York.
- (9) Fujita, Y. et al., A Novel Method for Rapid Formation of High-Ordered Self-Assembled Monolayer, *Materials Research Society Fall Meeting. Symp. Proc.*, Vol. 847 (2005), EE 9.16.1.
- (10) Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, (1991), pp. 237-304, Academic Press, San Diego.
- (11) Gaydos, J. and Neumann, A. W., (Neumann, A. W. and Spelt, J. K., eds.), Line Tension in Multiphase Equilibrium Systems, *Surfactant Science Series*, Vol. 63 (1996), pp. 169-238, Marcel Dekker, Inc., New York.
- (12) Lahoon, S. et al., (Neumann, A. W. and Spelt, J. K., eds.), Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA), *Surfactant Science Series*, Vol. 63 (1996), pp. 441-508, Marcel Dekker, Inc., New York.
- (13) Katoh, K., (Hartland, S., ed.), Contact Angle and Surface Tension Measurement, *Surfactant Science Series*, Vol. 119 (2004), pp. 375-423, Marcel Dekker, Inc., New York.