接触角の自動測定に関する研究

平野 健次*, 後藤 健一**

Studies on the Automatic Measurement of Contact Angle

Kenji HIRANO* and Kenichi GOTO**

Studies on the contact angle measurement of a liquid droplet, settled on a horizontal smooth surface of the substrate, using computer graphic image processing, are reported here.

The contact angle is one of the technological measurements of adhesion wetting of liquid to solid surface, and many technical factors affect measurement. Therefore, it is important to control those factors for the sake of standardization of automatic measuring systems and its potentiality in future. In such a system, the drop shapes, affected by various measuring conditions, are classified and applied to image processing for automatic measurement.

Key Words Contact Angle, Adhesion Wetting, Wettability, Image Processing

1. 緒 言

固体水平面上に小さな液滴が付着するとき、その液滴の接触点で液滴球面に引いた接線と水平面とのなす角は、接触角 θ であり、液滴がその面に対してぬれやすければ θ は小さく、ぬれにくければ θ は大きい。そして接触角 θ の測定に影響を及ぼす要因は多数あるが、供試液滴および固体面の界面化学的性質、固体面に液滴が接触するときのヒステリシス、液滴および固体面の経時変化、接触角測定方法の正確さ、および精度、測定条件などである。

さて接触角の測定法には、直接法と間接法があり、前者には光反射法、液滴影像拡大法、傾板法、回転円筒法などが、また後者には液滴形状法、毛管上昇法、圧力変位法、浸透速度法などがある。そして液滴影像拡大法の中では、影像の半径と高さから求める $h-r$ 法¹⁾、円弧形の一端の水平線と接するところに接線を引くという操作を行い接触角を読み取るという直読法²⁾があり、この直読法では簡単に接触角を測定でき、またその再現性や精度も工学的測定として十分であることが証明^{3), 4)}されている。また実用機器としては、ゴニオメータ式接触角測定器^{5), 6)}が世界各地で利用されている。この測定機器による接触角測定の特長は、前述のように手動で接線を引いて読み取るものであり、読み取った接触角の数値と真の接触角の値に統計的に有意差がないことが実験で証明されており、同じ測定機器による $h-r$ 法で測

定した場合と比較するとかなり測定がしやすくなっている。さて、接触角が固体表面のぬれ性を現す評価尺度として広く現場などにも利用されるようになった昨今では、インラインの検査工程などで一定時間に多数の測定を必要とする場合があり、測定条件の整備や測定精度の向上のほか、単調な測定作業のために、測定者の疲労という作業上の問題を発生させる原因になる。そこで何らかの方法で接触角の自動測定をすることによって、これらの問題を解決する必要が生じた。これには、光学的に影像を拡大し、接触角を読み取っていることから、その影像を画像処理して接触角を自動的に計算させる方法が、現在の普及している測定器にも接続でき、最も現実的であると考えられる。またこれらの要求に対して接触角の画像解析システムによる測定が実用化しつつある。

しかし実際に画像処理による自動化を試みると、接触角を求める工学的応用分野が広く、供試面の形状や液滴の種類などの測定条件が様々であり、画像処理を含めた測定装置をそれぞれの場合に適応する必要がある。

本研究では、筆者らが考案し実用化した接触角画像処理システム⁷⁾について、画像処理をするにあたっての諸問題を分析し、整理すると同時に、それらの解決策を画像処理システムに適用した。そして接触角の測定にあたって、工学的な応用範囲について精度よく再現性の良いものについて実験で証明し、また適用事例を検討することにより、接触角の画像処理方法による測定の自動化や標準化について、報告するものである。

2. 実験の方法

2. 1 開発機器および適用理論

2. 1. 1 システム化の方針

接触角の自動測定には、既存のゴニオ式接触角測定装置が利用できることを前提とした。また研究段階や現場

* 高度職業能力開発促進センター (〒261 千葉県千葉市美浜区若葉3-1-2)

Advanced Polytechnic Center (3-1-2, Wakaba, Mihama-ku, Chiba-shi, Chiba 261)

** 職業能力開発大学校 (〒229 神奈川県相模原市橋本台4-1-1) Polytechnic Univ (4-1-1, Hashimoto-dai, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229)

Fig. 1 Automatic measuring system of contact angle.

段階において十分な結果をもたらすシステムであること、投資効果に見合ったものであること、使い易く、現場の専門家以外でも測定ができることが目的となった。

その結果、汎用のPCを活用し、既存のゴニオ式接触角測定装置を改良して用いることにした。

機器の構成は、ゴニオ式接触角測定装置、PCとしてPC 9801および汎用DOS/V機器、プリンタ、プロッタ、CCDカメラ、画像処理ボード、Microsoft C compiler Ver.6.0、その他接続ケーブルなどである。図1にシステム構成を示す。

2. 1. 2 適用式

ぬれの現象には、拡張ぬれ、浸せきぬれ、付着ぬれの三態があり、接触角は、固体面における液体の「付着ぬれ」をはかる測度である。平滑な面については、気液界面と固体との間の接触角 θ は、固体の表面張力 γ_s 、液体の表面張力 γ_L 、固体液体間の界面張力 γ_{SL} との間に

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \dots\dots\dots(1)$$

なる関係を示すことが知られており、付着の仕事 W_a 、すなわち固体から液体を引き離すのに要する単位面積当たりの仕事を表面張力と関係づけると

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \dots\dots\dots(2)$$

となるので、結局

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = \gamma_L + A \dots\dots\dots(3)$$

$$\therefore A = \gamma_L \cos \theta$$

Fig. 2 Method of measuring contact angle by h-r method.

(3) 式を得る。この式は、Young の式である。

また(1)の関係を水平固体面上における小液滴の系にあてはめると図2より、液滴の湾曲部と水平面と接する点で接線を引けば、その水平線とのなす角が θ である。また、液滴の高さ h と、液滴の接触円直径 $2r$ (鈍角のときは、 $2r'$)を測定して($h-r$ 法)次の式から計算できる。

$$\text{鋭角のとき } \tan \theta/2 = h/r \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{鈍角のとき } \theta = 90^\circ + \alpha \quad \sin \alpha = h/r' - 1 \dots\dots\dots(5)$$

となる。本方式は画像処理により、 h および r を測定して、(4)(5)式で接触角を求めている。

2. 2 システム化の方針と実験

システム化の過程における実験として、ゴニオ式接触角測定装置にPCを接続し、光源の位置、供試面の大きさや表面粗さなど想定される実験の因子を選び、CCDカメラで取り込んだ2値化処理後の画像情報がどのようになるかを実験で確かめた。図3にはその実験の要因を示し、本稿で用いる用語について定義した。また計算に用いる2値画像情報は、 640×480 の画素としてメモリへ展開させ、得られた2値画像から接触角算出の解析処理手順を示した。

2. 3 ぬれ測定による開発システムの検証

実験の結果から画像解析のシステム化を行った後に、A社のテフロン系ワックスをある試験片に塗布し、十分ふきとって表面を均一に仕上げた光沢のある10枚の供試面にそれぞれ水滴を5滴ずつ滴下し、15秒後の接触角を測定し、測定データの評価を行った。次にシリコン

Fig. 3 Relations between experimental factors A, B, C and original picture and binary image.

ウエハや液晶パネル用ガラス基板に対する水滴の接触角測定を含めた表面の清浄度判定の適用事例のいくつかから、システムの有効性を示した。

3. 実験結果および考察

3. 1 システム化のための実験

画像解析処理を行うためには、原画像の品質が問題になる。接触角測定は、測定に使用する供試面や液滴などにより、様々な測定環境下が存在するので、取り扱う供試液滴像があいまいになる確率が高くなる。したがって画像解析処理を行うためには、まず原画像の品質が良好であること、また供試液滴像の輪郭がまわりの余分な影から独立して表示可能な状態が望ましい。

実験の結果を表 1 および図 4 に示す。測定の条件によって得られる供試液滴像に相違があることが確かめられる。供試面が小さい場合には、供試面のふちより手前は光が反射せず、その部分が黒い影となる。また供試面が十分に大きい場合には、液滴の手前側すなわち、供試面手前に光の反射が十分に得られやすいので、余分な影はできない。また鈍角の場合には、実像の h （高さ）が大きいために、虚像も Baseline の下側に大きな面積を占有するので、全体の輪郭を表示させることは困難になる。また、表面粗さなどの要因によって変化する、光の反射率の低い供試面は暗影となりやすく、さらに供試面に付着した液滴の手前側も暗影ができるために、供試液滴像の下側に余分な影ができやすい。また真横から光を照射した場合には、実像のみとなり、画像解析の対象としては扱いやすくなる。しかし、取り扱うべき供試面が大きい場合は、供試面を完全に水平にすることが難しい。また光源から液滴を経てレンズまでの照射距離が長いので、水平に光を照射することが難しく、Baseline や実像のみを鮮明に表示させることは難しい。

さらに別の実験で、光源の性質が原画像の品質に影響を与える重要な要因であることが分かった。光源は、白色平行光に近い方が望ましい。これは、光の拡散度合いが大きい光源は、供試面が大きい場合に、光源からの距離が長くなり、遠方まで良好な光が照射せず、結果として良質の原画像が得にくいことによる。さらに外光や測定室内の空調などによって原画像や 2 値画像にゆらぎの現象が生じることも分かった。また画像の品質は、空気中の塵の影響を受けやすい。クリーンルームにおける測定は、高品質の原画像が得られやすいので、画像処理上の塵対策の必要性はあまりない。しかし、一般的な実験室や工場内では、供試面に塵が付着しやすく、これらの対策を考慮しておく必要がある。

次に得られた様々な測定条件の供試液滴像を 2 値化処理し、得られた 2 値画像から画像処理に都合のよい、分類を試みた。その結果、様々な供試液滴 2 値画像から、

Table 1 Image of sample droplet by experiment (1~5 cases).

Factor A : The light throwing method from light source
A₁ The upper part
A₂ Parallel
Factor B : Size of substrate surface
B₁ Big 150mm×150mm
B₂ Medium 50mm×50mm
B₃ Small 20mm×20mm
Factor C : Roughness of substrate surface
C₁ Buff finish (reflection of substrate surface)
C₂ Polishing by #400 emery paper (no reflection of substrate surface)

		Contact Angle	B ₁ B ₂ B ₃			Contact Angle	B ₁ B ₂ B ₃		
A ₁	C ₁	20°	1	1	1	60°	1	2	2
	C ₂		1	2	3		2	3	4
A ₂	C ₁		5	5	5		5	5	5
	C ₂		5	5	5		5	5	5
A ₁	C ₁	90°	2	3	3	110°	2	3	4
	C ₂		3	4	4		3	4	4
A ₂	C ₁		5	5	5		5	5	5
	C ₂		5	5	5		5	5	5

- Notes : Explanation of shape evaluation (1-5 cases)
- 1. When image of sample droplet floats on view.
 - 2. When the virtual shadow of real droplet contact with a lower extra shadow.
 - 3. A lower extra shadow is a virtual shadow of real droplet and exists in the state of coming and approaching successively to the baseline.
 - 4. State that lower extra shadow approached baseline further.
 - 5. There is no virtual shadow of real droplet, and real droplet can be observed from side.

Fig. 4 Photographs of above Table 1 (case 1 and case 3).

画像処理を進めていくには、つぎの 5 つに分類するのが妥当であると判断した。図 5 参照。① は、供試面が平滑平面で光の反射率が高い場合や、比較的供試面の面積が広いか、液滴の h （高さ）が低い鋭角のような場合である。すなわち実像 2 値画像と虚像 2 値画像をあわせたレンズ形の供試液滴 2 値画像となる。画面上には、ほかのノイズ成分はない。

それに対して、② は、供試面が小さく光が反射できない場合や、または供試面からの光の反射が弱く、液滴の手前にくるにしたがって暗くなる場合、液滴の高さ h が高い鈍角のような場合である。すなわち供試液滴 2 値画像の下側にノイズ成分が存在し、虚像 2 値画像と重なっ

Fig. 5 Binary image of sample droplet and classification (acute angle).

た状態となる。また悪い測定条件が重なると、③のようにノイズ成分が固体と液滴が付着する Baseline に接近し、また④のように、Baseline が特定しにくい場合となる。それに対して⑤は、液滴の影像を真横から取得できる場合、円柱型の供試面を真横に置いてその頂点に液滴を付着させた場合であり、固体と液滴が付着する水平面がはっきり区別できる実像 2 値画像のみとなる。これらの供試液滴 2 値画像を画像処理する場合、①や⑤は解析対象が明確であるので、計算処理が単純である。しかし②～④の場合は、供試面の大きさや光の反射率、光の照射位置、供試面の粗さなどの各種条件が異なり、虚像 2 値画像とノイズ成分が重なりあった、2 値画像となるので、状況に応じた解析が求められる。

3. 2 画像処理と計算

得られた供試液滴 2 値画像から図 6 の手順⁸⁾にしたがい、h-r 法による接触角の算出を行った。また h, r 計算に必要な鋭角、鈍角の判定は、以下に記述した。

3. 2. 1 鋭角、鈍角判定と接触角の算出方法

特徴抽出では、ノイズ成分の切り捨てを行い、実像 2 値画像と虚像 2 値画像を解析処理の対象とする。そして輪郭線追跡後の輪郭座標値から、鋭角や鈍角の判定と、Baseline が水平でない場合の処理を行う。

接触角の鋭角と鈍角の判定は、輪郭座標値の x 軸(横方向) y 軸(縦方向)のうち、x 軸の方向に対して、前後の座標値の増減の様子から、座標値が凹凸となる点を探索し、その状況から鋭角と鈍角を判定した。また探索点から Baseline の位置も求められる。高さ h は、液滴の縦横を補正した実像 2 値画像について縦に最も長い線を探索し、その後 h-r 法にて接触角を算出した。

3. 2. 2 測定の区分

供試液滴 2 値画像は、測定条件によって 5 つの場合に

Fig. 6 Calculation of contact angle by image processing.

Table 2 Level of Automatic measurement.

Level-1	Automatic measurement	①②⑤
Level-2	Automatic measurement by setting effective range of image processing	②③
Level-3	Automatic measurement after Baseline is set manually	③④

分けたので、それぞれの場合に応じた測定の区分を行った。ここでは、測定の Level として次の 3 段階を設定し、表 2 に示した。Level-1 は、測定時に実験者による操作を必要としないが、Level-2, 3 は、実験者が操作を行う必要がある。たとえば、供試面は十分大きい、光が供試面に対して十分に反射せず、結果として 2 値画像が③になる場合は、Level-2 を中心に測定を試みることを意味する。また図 7 に開発したシステムを示す。

3. 3 接触角の自動測定とその評価

前述のテフロン系ワックスで処理した供試面に対する水滴の接触角の Level-3 での測定結果は、全数 50 個のデータの平均値が 100.8 度で、標準偏差は、2.01 であった。また 10 枚の供試面間の一様性の検定に差異があるかを調べるために、一元配置法による変量模型の分散分析を行ったところ、F 値が 0.469 となり、 $\alpha=0.05$ で有意差は認められず、供試面間で一樣な測定結果が得られていることが確認できた。

表 3 に接触角の適用事例と自動化のレベルについて示す。たとえばシリコンウエハや液晶パネル用ガラス基板の水滴の接触角の測定は、主に 15 度以下の接触角を測定する代表的な例であり、クリーンルーム環境下で、Level-1 の安定した測定ができた。

また接触角の自動による測定の特性としては、比較的是やく変化する液滴の経時変化の状態を観察できるのが、有効な点として上げられる。さらに本システムの接触角測定は、任意の測定の条件をあらかじめ決定し、その条件を測定条件ファイルに書き込み、その条件ファイルの

Fig. 7 Contact angle image processing system.

指示に従って順次測定する方法が可能である。これは接触角測定の実験環境を重要視したものであり、測定の条件をコントロールし、システマチックな測定を実施しようとするものである。今後、接触角測定は、代替フロン洗浄⁹⁾、生体材料¹⁰⁾、新素材のぬれ性の評価を始めとする、技術の高度化やそれらを採用した現場への対応から、より正確で、再現性のよい測定情報が求められると考えられる。

4. 結 言

接触角の画像処理による自動測定をシステム化し、測

定の標準化を試みるに当たって以下の結論を得た。

(1) 接触角の自動測定は、適用する供試面や液滴などを始めとする各種の条件によって制限を受け、状況に応じた対応が必要となる。

(2) 開発したシステムによる接触角の自動測定は、広範囲の接触角の角度や供試面について測定が可能である。また経済性や実用性も十分備えている。

(3) 接触角の自動測定は、供試面への汚れの吸着のほか、システムの外的環境要因の影響も考慮する必要がある。

補足：図3のOriginal picture image, Image of sample droplet, Real droplet, Virtual shadow of real droplet, Extra shadowは、原画像、供試液滴像、実像、虚像、余分な影、Binary image, Binary image of sample droplet, Binary image of real droplet, Binary image of virtual shadow, Noisy componentは、それぞれ、2値画像、供試液滴2値画像、実像2値画像、虚像2値画像、ノイズ成分として、本文中に記載した。

(Received July 1, 1996 ; Accepted August 26, 1996)

文 献

1) 浅原照三, 後藤健一; 金属表面技術, 4, 148 (1953)
2) 後藤健一; 生産研究, 6, 189 (1954)
3) 浅原照三, 後藤健一; 工業化学雑誌, 58, 864 (1955)
4) 後藤健一; 金属, 25, 501 (1955)
5) 後藤健一; 金属表面技術, 9, 97 (1958); 9, 267 (1958)
6) 後藤健一, 浅原照三; 金属表面技術, 10, 58 (1959)
7) 接触角自動測定装置 (E社1991年製)
8) 画像処理の基本技法; 技術評論社 (1990)
9) 日経メカニカル, 10, 28 (1991)
10) L. M. Lichtenberger, J. E. Richards, B. A. Hills; *Gastroenterology*, 88, 308-14 (1985)

Table 3 Applied cases with automatic contact angle measurement.

(1991-1994 selected)

Substrate surface	Liquids	Using range	Using conditions	Automatic Level
LCD (Watch, DeskTop Calculator)	Purified water	< 15°	Clean room	Level-1
LCD 550mm< (Big Size)	Purified water	< 15°	Clean room	Level-1
LCD	Purified water	< 15°	Clean room	Level-1
Laser Disk	Purified water	< 15°	Clean room	Level-1
Silicon Wafer	Purified water	< 15°	Clean room	Level-1
Wood, Coating and Adhesion	Water and others	20<120°	Laboratory	Level-1~3
	Ethylene glycol			
Glass plate	Purified water	30°~	Laboratory	Level-1~2
Ceramics	Purified water and others	—	Laboratory	Level-1~3
Fluorocarbon resin	Purified water	> 110°	Laboratory	Level-1~3
Living body material	Physiological sodium chloride solution	30°~	Laboratory	Level-1~3

Model of G1-1000, 360 (software 830) by E Corp.