

# 第1章 コーティングの基礎

## 1. 濡れ

### 1.1 はじめに

濡れとは面と面との接触における基本概念であり、コーティング分野としても重要となる。濡れ概念は液体だけでなく、固体や膜表面においても共通の概念である。濡れは熱力学的な平衡状態に基づき基礎理論が構築されている。また、動的な濡れ特性として非平衡状態を解析できる。ここでは、微小液滴の物性のサイズ効果について述べる。液滴サイズの縮小に伴い、表面特性が支配的になることを明確に示す。次いで、コーティング基材などの平面での液滴の濡れ挙動を示す基本式として、Young の式、Wenzel の式、Cassie の式、Newman の式について概説する。また、表面エネルギー、分散および極性成分、界面エネルギー、濡れ仕事といった表面における熱力学的なエネルギー収支の取り扱いについて述べる。濡れ解析の基礎となる接触角測定の実験的手法およびノウハウについても述べる。

### 1.2 微細化による液滴の表面エネルギー変化

液体および固体の表面には、表面エネルギー  $\gamma$  と呼ばれる有限のエネルギーが存在する。表面エネルギーとは、単位面積あたりに存在するエネルギーであり、 $\text{J/m}^2$  の単位で表される。よって、ある物体の立体形状が決まれば、その表面積  $S$  と表面エネルギー  $\gamma$  の積により、物体表面が有するエネルギーの絶対値  $\gamma \cdot S$  (J) が求まる。熱力学的には、定圧・定温の条件下では、このエネルギー（エンタルピー）が最小になるように現象が進む。すなわち、同一体積の物体であれば、その表面積を最小にするように変形することとなる。液滴が球形になりやすいのは、この理由に基づいている。一方、表面エネルギー  $\gamma$  の単位  $\text{J/m}^2$  は換算すると  $\text{N/m}$  となり、表面張力と呼ばれる力学的作用を表す。表面エネルギー（スカラー量）と表面張力（ベクトル量）とは、数値は同一であるが物理的意味が異なる。すなわち、物質の表面エネルギーが、亀裂や変形などの力学的仕事として消費される場合は「表面張力」として

表 1-1 各種液体の表面エネルギー  
(張力)  $\text{mJ/m}^2$

水	72.8
エチレングリコール	47.7
グリセリン	63.4
ヨウ化メチレン	50.8
n-ヘキサン	18.4
エタノール	22.3

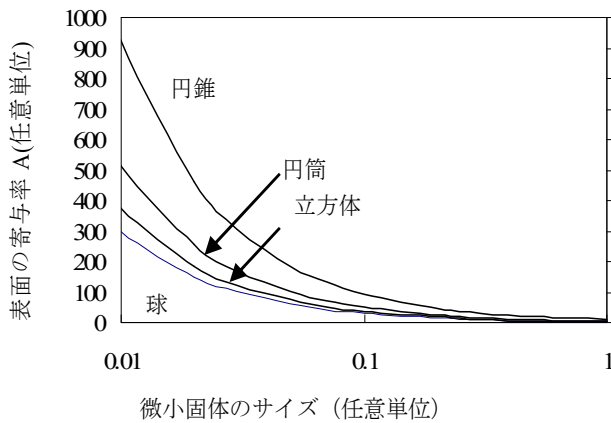


図 1-1 微小球における表面の寄与率

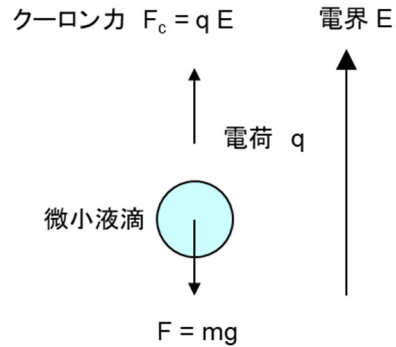


図 1-2 微小液滴の浮遊  
(浮遊条件  $F_c > F$ )

表現する。液体の表面エネルギー（張力）は、表 1-1 にあるように、水は  $72.8\text{mJ/m}^2$  であり、エタノールは  $22.3\text{mJ/m}^2$  である。この表面エネルギーの値には、液体分子の分極性が強く反映されている。水分子のように、双極子モーメントが高く、かつ分子間の相互作用が高い液体の表面エネルギーは高くなる。印刷用インクなどの表面エネルギーは、 $40\text{mJ/m}^2$  程度のものが多い。

微小液滴に特有な現象として、式(1.1)に表される形状サイズ効果がある。すなわち、半径  $r$  の微小球を考えた場合、サイズの縮小に伴って、内部エネルギー  $E_c$  [J] に対する表面のエネルギー  $E_s$  [J] の比率（表面の寄与率  $A = E_s/E_c$ ）が高くなることである。

$$A = \frac{E_s}{E_c} = \frac{4\pi r^2 \gamma_s}{\frac{4}{3}\pi r^3 \gamma_c} = \frac{3}{r} \frac{\gamma_s}{\gamma_c} \quad (1.1)$$

ここで、 $\gamma_c$  と  $\gamma_s$  は、それぞれ微小球の凝集エネルギー ( $\text{J/m}^3$ )、および表面エネルギー ( $\text{J/m}^2$ ) を表す。 $\gamma_c$  および  $\gamma_s$  に球の体積および表面積をそれぞれ乗じることにより、エネルギーの絶対値が求められる。よって、図 1-1 のように、微小球のサイズが縮小した場合、凝集エネルギーに対する表面エネルギーの占める割合が、球の半径  $r$  に反比例して増大することが分かる。すなわち、同一体積の液体のすべてが半径  $r$  の微小液滴に分割された場合、全体の表面積が莫大なものになる。よって、微小領域では、体積に基づく現象よりも表面の関与する現象が支配的になる。たとえば、図 1-2 にあるように、微小液滴は、重力よりも表面の帯電や気流の影響を受けて、大気中を落下することなく永続的に浮遊することができる。雲や霧を構成する微小液滴などが浮遊するのは、この原理に基づいている。

### 1.3 Wetting の基礎理論

#### 1.3.1 接触角のバランス

固体基板上での液滴の濡れ性を表す指標に、接触角  $\theta$  がある。接触角法は、測定が簡単であり、汎用性の高い測定法の 1 つである。液滴の接触角は、接触角計（ゴニオメーター）で測定できる。最近では高精度のマイクロ스코プが登場しているため、これを用いた投影測定で十分である。接触角計の誤差は  $1^\circ$  以下であり、測定者の差が出にくい長所がある。また、接触角の液滴サイズを選択も重要なポイントである。一般に、液滴サイズの減少とともに接触角は増大する。これは、液滴体積に比べて表面積の割合が増大し、表面張力効果が増大するためである。

液滴の接触角は、**図 1-3** にあるように、液滴を球の一部として仮定した場合、立体球の中心角の半分に相当する。熱力学的な定義では、この液滴球の中心角としての定義が本質であり、**図 1-4 (a)** にあるような実験的に得られる接触角は、幾何学的に等価な角度にすぎない。固体平面での濡れ性を表す関係式に、以下の Young の式がある。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad ; \quad \cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (1.2)$$

**図 1-4 (b)** にあるように、Young の式は、固相、液相、気相の 3 重点において、液滴と固体の表面エネルギー  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{SV}$  と液滴と固体間の界面エネルギー  $\gamma_{SL}$  で表される。このときの  $V$  は vapor（蒸気）を表しており、接触角測定は液滴の飽和蒸気圧下で行うことを意味している。これは、接触角の経時変化において大きく影響することになる。Young の式を、3 重点

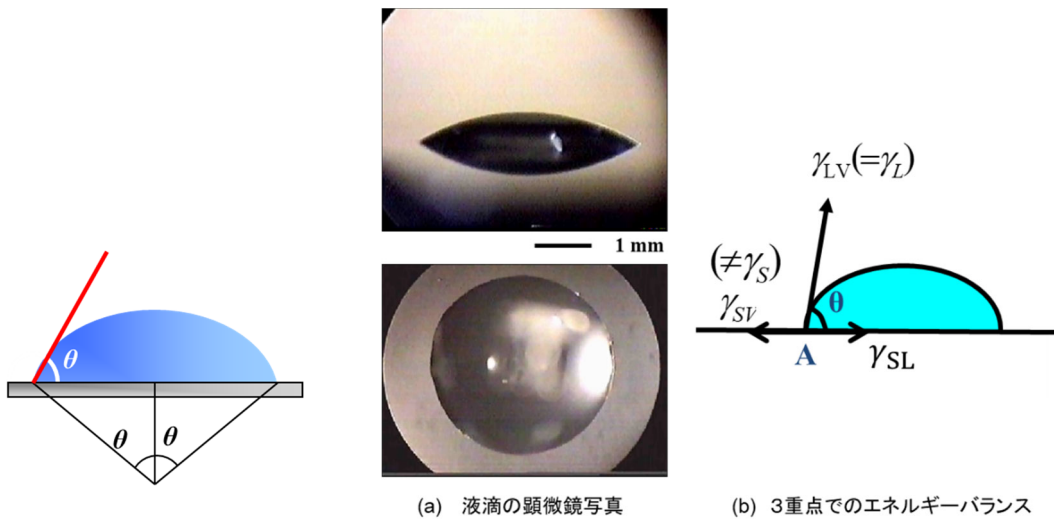
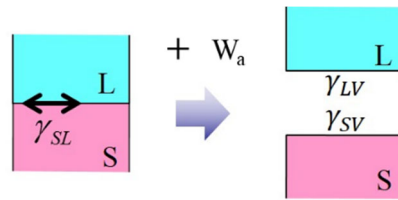


図 1-3 液滴の接触角と中心角

図 1-4 液滴の接触角と Young の式



$$\gamma_{SL} + W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$$

図 1-5 固液界面における Dupre の式

における力学的な釣り合いの式として説明する著述が見られるが、これは正しくない。Young の式は、液滴球の中心角を基本とした表面積および界面積の導出と、各エネルギーのバランスに基づいて導出される。ここで、親水性 ( $\theta=0^\circ$ ,  $\cos\theta=1$ ) と疎水性 ( $\theta=90^\circ$ ,  $\cos\theta=0$ ) 表面を考える。 $\theta=0^\circ$ とは、 $\gamma_{SV}=\gamma_{LV}$ 、(ただし  $\gamma_{SL}=0$ ) となり、これは親水性を示している。この式から、親水性表面を得るには、基板と液滴の表面エネルギーを近づけるとともに、界面エネルギーを最小にすることが必要である。いわゆる同じ材質同士であれば良く濡れることを表している。逆に、 $\theta=90^\circ$ とは、 $(\gamma_{SV}-\gamma_{SL}) \ll \gamma_{LV}$ となることであり、これは疎水性の濡れ性を示している。疎水性表面を得るには、液体の表面エネルギーを固体よりもできるだけ大きくし、界面エネルギーも増大することが必要となる。Young の式から、表面エネルギーが同じ値の表面間の組み合わせであっても、接触角はゼロにならないことが分かる。これは界面エネルギーがゼロではないからである。界面エネルギーをゼロにするには、各物質の表面エネルギーが等しいだけでは不十分である。このためには、表面エネルギーの成分(分散、極性)を等しくすることが必要となる。これら成分の取り扱いについては後述する。以上のように、Young の式を用いることで、身近な濡れ性を説明することができる。一方、界面での液滴の濡れ性を議論するうえで重要な関係式として、以下の Dupre の式がある。

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{1.3}$$

この式は、図 1-5 に表されるように、界面が 2 つの表面へ分離する場合のエネルギー収支に基づいている。ここで、 $W_a$  は界面を分離するために必要なエネルギー ( $\text{J/m}^2$ ) であり、剥離エネルギーと呼ばれる。エネルギーの損失がなければ、 $W_a$  は付着エネルギーに相当する。また、液滴と固体表面の場合は、濡れエネルギーとして扱われる。以上の Young の式と Dupre の式を組み合わせることで、以下の Young-Dupre の式が得られる。

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \tag{1.4}$$

この式を用いることで、液滴の表面エネルギー(張力)と接触角が分かれば、実験的に濡れエネルギーを求めることができる。

表 1-2 液滴の接触角と濡れ仕事との相関

接触角 $\theta$	$\cos \theta$	ぬれ仕事 $W_a$ (mJ/m <sup>2</sup> )
0	1	145.6
5	0.996	145.3
10	0.985	144.5
45	0.707	124.3
80	0.174	85.44
85	0.0872	79.15
90	0	72.8

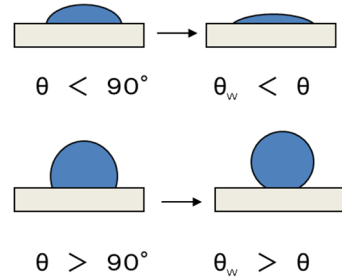


図 1-6 粗い面上での接触角 (Wenzel の式)

液滴の濡れ性を議論する場合、接触角  $\theta$  の値をそのまま用いるケースが見られる。しかし、接触角だけでは物理的な議論が困難である。少なくとも、式(1.3)および式(1.4)を用いて、濡れエネルギー  $W_a$  として、現象を解析することが望ましい。表 1-2 にあるように、接触角  $\theta$  が 0~10° の範囲で変化しても、濡れエネルギーは 0.8% 程度しか変化していない。よって、接触角が 2 倍変化しても、表面特性が倍増して変化することにはならない。すなわち、接触角が低い親水表面の場合では、大きい現象変化は見られないことを示している。逆に、接触角が 80~90° の範囲となる疎水表面では、濡れエネルギーは 17% 変化しており、大きい現象変化とみなされる。同じ接触角の変化量であっても、エネルギーの変化としては大きい隔たりのある。以上のように、液滴の濡れ性および付着性を議論するうえで、これらの式は基本となる。

### 1.3.2 粗い表面の濡れ性

液体の濡れ性は、基材および固体表面の粗さに敏感である。Young の式は、平坦な面上での濡れ挙動を示している。粗い面での濡れ性は、以下の Wenzel の式で表される。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (1.5)$$

ここで、 $\theta_w$  は粗い面上での接触角を表し、 $\theta$  は同じ材質で平坦面での接触角を表す。 $r$  は表面粗さ係数であり、平面に対する粗い面の面積比 ( $r \geq 1$ ) を表す。コーティング等で得られる薄膜の表面積比は、1.1 を超えることがほとんどない。また、表面粗さに対して、図 1-6 のように、濡れ特性を図示することができる。Wenzel の式は、 $\theta < 90^\circ$  では  $\theta_w < \theta$  となり、 $\theta > 90^\circ$  では、 $\theta_w > \theta$  となることを意味している。すなわち、表面粗さが増加するにつれて、親水性表面では接触角が小さくなり、疎水性表面では接触角がさらに増大する。接着剤やはんだ付けのように、表面が荒れると濡れやすくなる現象は昔から利用されている。また、これらのデータベースを構築すれば、接触角測定により表面粗さの測定が可能となる。

1.3.3 異種材質の濡れ性

異種材料が組み合わさった複合表面では、接触角は変化する。図1-7のように、異なる材質 A と B で構成された複合表面を考える。A の材質が占める割合を  $\sigma$  とする。このとき、複合表面での接触角  $\theta_c$  は、以下の Cassie の式で表される。

$$\cos \theta_c = \sigma \cos \theta_A + (1 - \sigma) \cos \theta_B \tag{1.6}$$

ここで、 $\theta_A$  および  $\theta_B$  は、A 基板および B 基板だけでの液滴の接触角を示す。図1-8は、実際にリソグラフィ技術で作製した複合基板に対する接触角変化を示している。直線は Cassie の式を表すが、実験結果はよく対応している。Cassie の式を用いると、接触角測定により素材の構成割合  $\sigma$  を求めることができる。一方、印刷用の紙や版の表面は、セルロース繊維と空気層で構成されている。この場合は、固体と空気との複合基板として取り扱うことができる。ここで、空気に対する接触角は  $180^\circ$  として取り扱う。

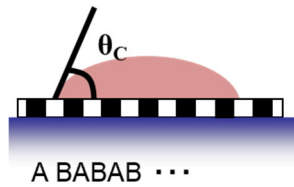


図1-7 複合基板上での接触角 (Cassie の式)

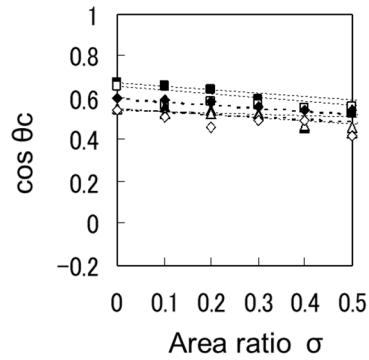


図1-8 複合基板上での接触角 (Cassie の式)

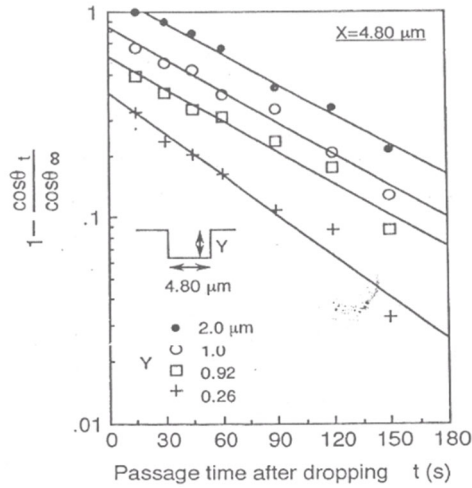


図1-9 接触角の経時変化 (Newman の式)

### 1.3.4 接触角の時間変化

固体表面に液滴を滴下すると、接触角は小さくなり平衡状態に到達する。この過程を表したのが Newman の式である。この場合、液滴の蒸発による影響はないものとする。

$$\cos \theta_t = (\cos \theta_\infty)(1 - a e^{-ct}) \quad (1.7)$$

ここで、 $\theta_t$  および  $\theta_\infty$  は経過時間  $t$  および平衡状態での接触角を表している。 $a$  は実験係数である。この式に基づき、拡がり係数  $C$  を求めることで、液滴の広がり現象を定量化できる。

**図 1-9** には液滴の接触角の時間変化を示している。ここでは、基板の表面粗さをパラメータとして測定しており、Newman の式に基づいて接触角が変動することが確認できる。また、このプロットを延長することにより、 $t=0$  秒での接触角が求まる。純水液滴の場合、通常的环境下では蒸発により接触角は減少するが、飽和蒸気圧下では接触角の低下はかなり抑えられる。また、有機溶剤などの蒸発の少ない液滴においても、接触角の変化は少なくなる。

## 1.4 おわりに

以上、固体上での液滴の濡れ現象について、代表的な理論式に基づいて説明した。また、接触角の取り扱いにおける実験的なノウハウについても言及した。コーティング剤などの塗布において、経験的に濡れ現象を把握している場合でも、このように濡れエネルギーとして定量化することで正確に理解できる。