

固体表面テクスチャによるぬれの制御

奥村 剛

お茶の水女子大学 理学部物理学科
(〒112-8610 東京都文京区大塚2丁目1-1)

原稿受付 2009年9月3日

“トライボロジスト” 第55巻 第4号 (2010) 242~247

1. はじめに

本稿では理論物理学を学問的バックグラウンドとした研究者が、最近、学生たちとともに、液体と固体の界面の問題について理論と実験の双方から研究を行ってきた研究について解説する。日々の研究においては、応用が念頭に置かれているわけではない。目の前にある現象が不思議で面白く、それを物理学によって理解したい一心で、子供のような好奇心で頭をいっぱいにして行われた研究である。解説は、ぬれ現象の入門から始め、そのような研究の一端を紹介する。おもにテクスチャ表面上でのぬれについて議論するが、狭い空間に閉じ込められた液体の振舞いについての研究にも触れる。

通常、流体の動力学を扱うにはナビエ・ストークス方程式を避けて通ることができず、自由界面等を含む場合には特に数学的な取扱いが複雑となる。しかし、複雑な数学的表現も極限をとると非常に単純化することに着目して、いろいろな極限での理論と実験を突き合わせて現象の物理的本質を理解することができる。このような方法論はソフトマター物理の分野で故 de GENNES 博士 (1991 年ノーベル物理学賞受賞) が強力に推し進めた。彼は、このような手法を印象派画家になぞらえて印象派の手法と呼んできた。この印象派物理ともいえる方法は、前述のように高分子・液晶などのソフトマターを扱う物理・物理化学の分野でその重要性が認識されてきたが、その後、様々な分野へと波及しつつある。その一つが本稿のテーマとなる界面現象や薄膜の動力学である。本稿

では、紙面の都合上、「印象派物理学」についてはこれ以上触れることはできないが、以下で示される物理的の説明のほとんどは、複雑な理論を通して得られたものではなく、数学としては非常に簡単な議論（だからといって物理的に簡単とは限らない）から明らかとなったものであることを指摘しておく。その意味では、ぜひ文献に挙げた原著も手に取っていただきたいが、ぜひその前に、大学生以上の教科書として教育的に書かれている文献¹⁾を参照されたい。表面現象のごく初歩からスタートして「印象派物理学」を学ぶことができる。さらに、付録 CD は、多くの実験映像と適切な説明を収めており、専門家のみならず子供にまできわめて興味深いものである。

なお、本稿では、表面張力というマクロな概念が通用するマクロなスケールでの議論に終始し、分子スケールの事象には立ち入らない。

2. ぬれ現象の物理入門：テクスチャ表面と不均質表面でのぬれの基礎理論

読者の多くは、朝露に濡れた植物の葉の上で小さな水滴がコロコロしているのを見たり、笹の葉で作った笹舟で遊んだりしたことがあると思う。これはある種の植物の葉が水を強くはじく性質（はっ水性）をもつことを日常的に示している例である。このような液体のはっ水性（やその反対の親水性）を特徴づけるには接触角が便利である。これは小さな水滴を基板に置いた時にその縁の部分で水滴の表面と基板面のなす角度 θ_E ($0 \leq \theta_E \leq \pi$) として定義される。

たとえば、植物の葉の上にある小さな滴は強く

Control of Wettability on Solid Surface with Texture

By Ko OKUMURA, Department of Physics, Faculty of Science, Ochanomizu University (1-1, Otsuka 2-chōme, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, E-mail: okumura@phys.ocha.ac.jp)

Key Words: wetting, capillarity, textured surfaces

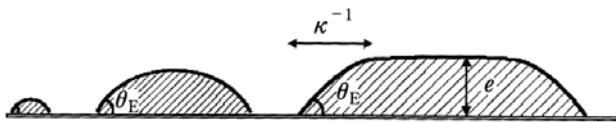


図1 同一基板上での滴の体積の大小による滴の形状の変化（接触角は図のように θ_E で定義される）
〔出典：文献1〕

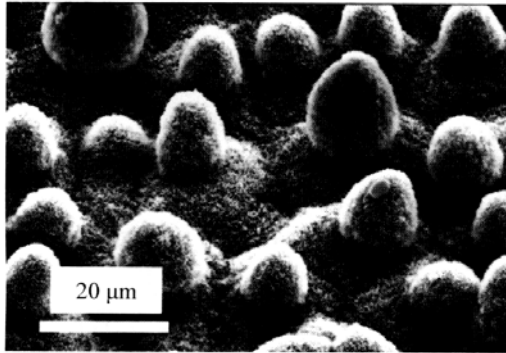


図2 蓮の葉の表面の拡大写真〔出典：文献1〕

はじかれてコロコロとしていて接触角が高いと表現できる。ところで、この原因は図2のように、葉の表面に微細な凹凸があることだとされている。TSUJIIらは、これとよく似たフラクタル性を有するテクスチャ表面を人工的に作り出し超はっ水性面を得た。その面の接触角は原理的最大値である π ラジアンに非常に近い 174° に達した²⁾。

また最近の微細加工技術の進歩により図3のような人工的な凹凸（テクスチャ）をつけることも可能になってきた。ところで、図1のように滴は小さいと球面の一部のような形状をとるが、大きくなると平坦な部分が出てくる。これは、表面張力は表面エネルギーを下げようとして滴を丸くしようとする一方、重力は重力エネルギーを下げようとして、滴を平らにしようとするからである。つまり、小さな滴では表面エネルギーが支配的で、大きな滴では重力エネルギーが支配的となり、両者が競合するスケールは毛管長と呼ばれる（図1の κ^{-1} はこの長さを表す）。毛管長は、ほとんどの液体と基板の組合せについてミリ程度の長さとなる。このため、一般にぬれ性を理論的に議論するには、状況を単純化するために重力の無視できる毛管長よりも十分に小さい滴について議論することが多い。このような状況でテクスチャの特徴的サイズが滴より十分小さくなければ、テクスチャ

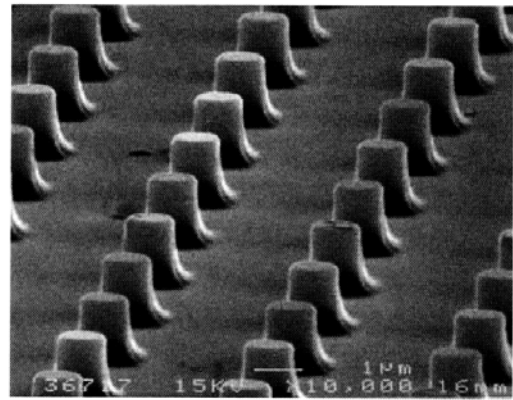


図3 人工的なテクスチャ表面〔出典：文献1〕

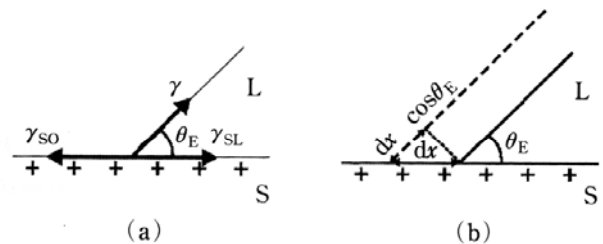


図4 接触角の決定：(a)力による議論，(b)エネルギーによる議論〔出典：文献1〕

ャとしてみなすことができないので、要求されるテクスチャのサイズは必然的にミクロンオーダーかそれ以下となる。このようなオーダーのテクスチャを自在につけることは、最近の加工技術によってはじめて可能になった。そのため、テクスチャ表面上でのぬれの研究が最近盛んに研究されている。

基板表面の凹凸と濡れの関係を議論できるよう知られたモデルには、WENZEL モデルと CASSIE モデルがある。これらのモデルを紹介する前に、まずテクスチャのない平らな表面での接触角がどのように決まるかについて述べる。図4(a)のように、液・気界面、固・液界面、固・気界面の界面張力〔単位長さあたりの力：単位 (N/m)〕を γ , γ_{SL} , γ_{SO} とすると、接触線における三つの界面張力の水平方向の釣り合いから、ただちに次のヤングの関係式が得られる。

$$\gamma_{SO} = \gamma \cos \theta_E + \gamma_{SL} \quad (1)$$

つまり、平衡接触角 θ_E は三つの界面張力から決めることができる。この関係式は図4(b)のようにエネルギーの議論をしても導出できる。この際、表面張力は（次元を考えるとわかるように）単位面積あたりのエネルギーと解釈することができる

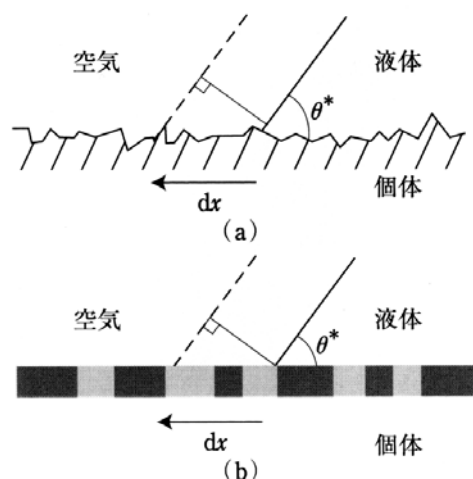


図5 (a)WENZEL モデルと(b)CASSIE モデルの説明
〔出典：文献1〕

ことが重要である ($[N/m] = [J/m^2]$). すなわち, 液・気界面を dx ずらしたときの (接触線の単位長さあたりの) エネルギー増分は

$$dE = \gamma \cos \theta_E dx + (\gamma_{SL} - \gamma_{SO}) dx \quad (2)$$

となる (液・気界面の面積は増え, 固・気界面は液体で覆い隠されて固・液界面に置き換えられる). ここで, 釣り合い状態では dE が停留になる ($dE/dx=0$) とすれば, ヤングの式(1)が導出される.

さて, いよいよテクスチャ表面でのぬれを議論できる基礎理論である WENZEL モデルと CASSIE モデルについて説明する. それぞれのモデルでは, 見掛けの接触角 θ^* (マクロに見たときの基板「平面」と滴の縁の液体表面のなす角) が次のように与えられる.

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad (3)$$

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4)$$

これらの式は, 図4(b)のエネルギーによる議論から導出できる.

WENZEL モデルにおいて, $r(>1)$ は粗さを表すパラメータで, 図5(左)で接触線が dx 左に動いた後, 基板が平らなときは固・気界面は面積にして (接触線の単位長さあたり) dx だけ液体によって覆い隠される. しかし, 固・気界面が凹凸をもつときには, それよりも大きな面積 $r dx$ が減る. 同時に, 固・液界面は $r dx$ だけ増える. したがって, 式(2)の2番目の dx が $r dx$ で置き換えられ, (さらに θ_E が θ^* に置き換えられる

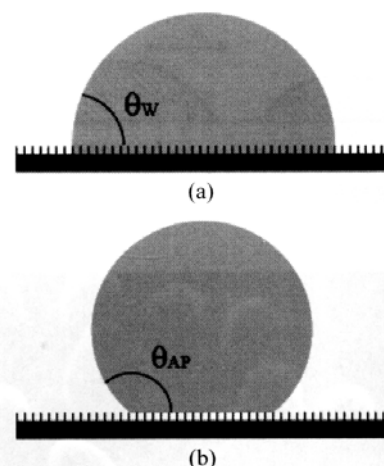


図6 (a)WENZEL 状態と(b)エアポケット (CASSIE) 状態

ので, ヤングの式(1)を用いると WENZEL の関係式(3)を得る.

CASSIE モデルにおいては, 表面が化学的に異なる2種類の成分からなるとする. 後で見るように, このモデルを凹凸のある面の議論に使うことができる. 各々の成分だけからなる平らな面での接触角を θ_1, θ_2 とし, 両者の面積比が f_1, f_2 であるとする ($f_1 + f_2 = 1$). この場合には, 接触線が dx 進むと, 各成分の表面積は $f_1 dx, f_2 dx$ だけ変化するので,

$$dE = \gamma \cos \theta^* dx + (\gamma_{SL} - \gamma_{SO}) f_1 dx + (\gamma_{SL} - \gamma_{SO}) f_2 dx$$

となり, 各々の成分に対するヤングの式を使うことによって CASSIE の式(4)を得る.

さて, 最近の技術の進歩により, 規則的な表面を自在に作るできるようになった. そのような表面に毛管長よりも十分に小さい滴を乗せたときには, 図6のような二つのタイプの接触状態があると考えられる. 上のように液体がテクスチャの間を埋め尽くしている場合とテクスチャの間に空気が取り残された状態である. WENZEL モデルでは, 暗に図6(a)の状況を仮定していた. このため図6上の状態を WENZEL 状態と呼ぶことが多く, この状態での見掛けの接触角は WENZEL の式(3)で与えられる. 一方, 図6(b)の場合は, 固体と空気の複合表面に滴が乗っているとみなせるため, CASSIE モデルにおいて $\theta_1 = \theta_E$ (平坦固体上での接触角), $\theta_2 = \pi$ (空気との接触角) とおけばよい. したがって, 液滴の底面が接している平面における固体の面積割合を $f_1 =$

ϕ とすれば、CASSIE の式(4)は、次式となる。

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta_E - (1 - \phi) \quad (5)$$

これに対応して、図 6 (b) の状態は CASSIE 状態あるいはエアポケット状態と呼ばれその見掛けの接触角は式(5)で与えられる。

3. テクスチャ表面でのぬれ

3.1 テクスチャ表面でのぬれ転移

基板が平坦な場合の接触角 θ_E とテクスチャを与えられると、図 6 のそれぞれの接触状態について表面エネルギーの大小が計算できる。理想的にはエネルギーが最低の状態が実現するはずである。ところが現実には、そっと滴を乗せた場合には CASSIE 状態になるものの、振動を与えたり、ある程度勢いがついてから基板に接したりした場合には WENZEL 状態になることがあることが知られていた。そこで、文献 3) から 7) などにより、WENZEL 状態と CASSIE 状態の遷移中間状態に関して両極端のシナリオが仮定され、そのそれぞれについて状態遷移につれてエネルギーがどのように変化するかが明らかにされてきた。

はじめに考えられたシナリオは、CASSIE 状態の滴の底面が均一に基板の下面(柱が立っている平面)に近づき、空気の薄膜が残る状態になったあとに空気の薄膜が追い出されていくという「均一転移」シナリオ³⁾。この仮定のもとに、WENZEL 状態と CASSIE 状態の遷移中間状態にはエネルギーバリアがあることが初めて理論的に示された。もちろん、エネルギーバリアを高くできれば、はっ水性をロバストにできる可能性がある。この理論では「均一転移」シナリオの枠内ではあるが、与えられたテクスチャからエネルギーバリアが計算できるようになっている。この結果、接触角 $\theta_E (> \pi/2)$ の基板に半径が b で高さが h の円柱状の柱が中心間隔 l で並んでいる場合、固体分率 $\phi = \pi b^2 / l^2$ と粗さ $r = 1 + 2\pi b h / l^2$ を使うと、 ϕ を 1 に近くとり r を $1/|\cos \theta_E|$ より十分大きくとることでバリアを大きくできることが示されている。つまり、柱の直径を柱の間隔に近づけて、さらに柱の高さを高くすればよい。

さらに、上のシナリオとは対照的に、CASSIE 状態の滴の底面の中央部から液体がテクスチャに

入り込み、WENZEL 接触状態のパッチ(核)が中央部にでき、その「核」が同心円状に生成していくことにより、完全な WENZEL 状態に至るという「不均一転移」のシナリオについても計算が行われた。実験的には中央に欠陥を作ることなどすれば確実にこのシナリオに乗せて実験と理論を突き合わせる事が可能であろう⁴⁾。この研究では、接触角履歴の効果も議論され、それによって滴が CASSIE 状態や WENZEL 状態以外の状態にトラップされてしまうこともあることが理論的にはじめて示された。

最近、これら二つの両極端の「均一転移」と「不均一転移」のシナリオは現実の転移とどのように整合するのかをテーマにした実験グループの論文なども発表されている⁵⁾。また、「不均一転移」のシナリオにおいては、転移がある意味で 2 段階のステップを経て起こることが示されるが、実際にそのような可能性を示唆する実験映像も得られている。さらに、以上の理論を親水性基板の場合に拡張することにより、中央部の液滴をそのまわりの液体薄膜が取り囲む「目玉焼き状態」が実現されることが理論的に予言されているが⁶⁾、このような状態は実際に実験でも確認されている。

3.2 テクスチャ表面への浸透現象の動力学

スポンジやティシュペーパーに液体が浸みこむように、親水性基板にテクスチャを施した基板を液体に浸すと液体が(一見、重力に逆らって)浸透していく。最近、文献 7) で、実験と理論の両面から、この現象のダイナミクスについて研究が行われた。この現象は毛管上昇の動力学を基礎に考えることができる。この場合、浸透は表面エネルギーを減じるために起こるが、その動きは毛管内に起こるポワズイユ流に起因する粘性によって妨げられる。そのバランスによって動力学が決まる。

文献 7) では、小さな柱が林立したテクスチャ表面が考えられ、そのような表面への浸透現象の動力学の法則が実験と理論の両面から研究された。この研究においては、テクスチャへ浸透する液体薄膜の厚みは、テクスチャを作る柱の高さと等しいという仮定がされ、この仮定の妥当性がこの仮定に基づいた理論と実験の一致から示された。こ

の理論では、テクスチャ表面の場合には、柱の高さと同じ厚みの薄膜が固体面に沿って上昇するという観点から明らかなポワズイユ流に起因する粘性のほかに、流体が円柱を通り過ぎるという観点から明らかなストークス抵抗に起因する粘性も考慮され、ポワズイユ領域とストークス領域が予言され、その両方の領域が実験でも確認された。この実験と理論により、テクスチャの形状と上昇法則の関係が明らかにされた。この結果によれば、上昇距離は経過時間の1/2乗に比例するためだんだん上昇速度は遅くなっていくが、この比例関係の係数は（前節の円柱状テクスチャのパラメータを使って） $h \ll 1$ の場合には $h^2 b / l^2$ に比例し $h \gg 1$ の場合には b に比例する。つまり、浸透を促進するためには、柱の直径を大きくした方がよい〔ただし、この理論が正当化されるためには $b \ll h, l$ という条件が必要なが次節に紹介する文献8)で明らかにされているのでその範囲内での話ということになる〕。

3.3 テクスチャ表面での液体薄膜の不安定性⁸⁾

前節のテクスチャ表面での浸透現象の理論的扱いにおいては、テクスチャに浸透していく液体薄膜の厚みがテクスチャを作る柱の高さに等しいと仮定された。この仮定について、さらに考察を進めると、薄膜が前進しているときの先端での曲率を理論的に予言できる。この結果を物理的に解釈すると、液体薄膜の厚みが柱の高さに一致するのは、柱のエッジで薄膜がピン止めされているからで、薄膜の先端では、柱によるピン止めの力が最大になっていることが分かる。また、柱の直径に比べて柱の間隔が大きければ、薄膜の厚みをほぼ柱の高さと仮定していいことも理論的に明らかにすることができる⁸⁾。

この新しい理解をもとに、最近文献8)で、テクスチャ表面上でのスピンコーティングに関する研究が行われた。中心に管を接し、管内部の圧力を一定に保つように（たとえば大気圧）外部から液体が供給できる状況で、テクスチャ表面を回転させると、遠心力で液体は広がる。このとき、上の考察から、ある条件下では、液体薄膜の厚みが柱の高さに一致すると仮定して議論を進めること

ができる。文献8)では、このような状況で、液体の薄膜が円形に広がっているときに、その形状が弱く変形した時にその変形が増大するかどうか線形不安定解析で調べられた。その結果、円形薄膜は安定で不安定化は起こらないが、回転を続けてもある臨界半径以上には広がらず一定の半径の円形を保つという結論が得られた。物理的に言う、今の場合、表面張力が安定化因子で、遠心力が不安定化因子であるが、表面上にセミマクロな（柱の高さの厚みをもつ）薄膜が存在するためには表面張力の効果が強くなければならず、そのために不安定化が起こらないと解釈できる。実験的な検証が期待される興味深い結果である。

4. 二次元バブルの動力学

最後に、擬似的な二次元空間に閉じ込められた液・気界面と固体材料との織りなすダイナミクスの研究について紹介する。この実験は大変にシンプルな実験装置を使っているものの、物理的に素朴なアイデアで完全に説明できることがわかり、二次元バブルの寿命に関して信頼できる法則が確立された⁹⁾。

この実験ではアクリル板を使ってミリ程度の厚みの二次元容器（ヘレ・ショウセル）を作り、その半分程度まで粘性溶液を注入する。その後、

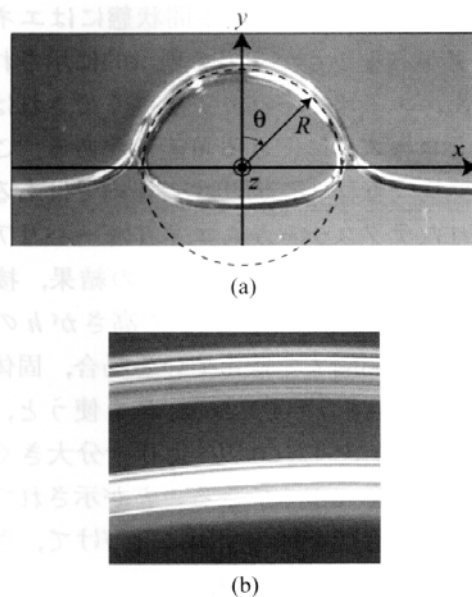


図7 (a)二次元バブルの側面写真と(b)上部薄膜の拡大写真〔出典：文献9〕

底の部分からシリンジで空気を送り込むことで液中に擬二次元的なバブルを生成する。バブルは浮力により液中を上昇したのち液・気界面に落ち着く〔図7(a)〕。ここで、バブルの上部を囲む液体薄膜〔図7(b)〕を観察すると厚みが減少していく。このプロセスはバブルの寿命を議論する上で最も大切なプロセスであろう。

この現象は、重力を原動力にしておこる。それを妨げるのは粘性である。この研究で、理論と実験がフィッティングパラメータなしで一致したことにより、薄膜内の液体の流れは、 z 方向にはポワズイユ流であり、 r 方向には栓流（その方向に流速が一定）であることが確認となった。この新しいタイプの流れは、文献10)で確認された栓流と文献11)で確認されたポワズイユ流を組み合わせた流れとしても興味深い。

この二次元バブルについては、バブルが液・気界面に至るまでの上昇法則、破裂、また液中液滴の融合などについても研究が進行中である。

5. まとめ

目の前にある不思議な現象を物理的に理解したいという動機づけによって行われたテクスチャ表面でのぬれ現象について解説した。テクスチャ表面でのぬれ理論の基礎から始め、テクスチャ表面でのぬれ転移のエネルギー理論、テクスチャ表面への浸透現象の動力学、テクスチャ表面の薄膜の界面不安定性に至る最近の研究を概観し、さらに最後に疑似二次元空間でのバブルの動力学についての最近の研究も紹介した。これらの研究は、応用に直結することを目指しているわけではないが、結果的には着目する物理現象の重要なパラメータとその役割を数式で表すことがなされており、本稿をきっかけに、今後このような物理的考察に基づいた関係式がぬれの制御という応用・工業的な場面でも利用されていくことを強く期待したい。

なお、本解説で紹介した研究は、故 Pierre-Gilles de GENNES, Françoise BROCHARD, David

QUÉRÉらの強い影響を受けながら、過去から現在に至る解説者の研究室の学生（特に、本稿に関しては、石野千恵子氏、江里綾子氏、濱元（黒崎）美奈子氏、横田万里亜氏）と共同で行われたものである。

文 献

- 1) ドウジェンヌ, プロシャール-ヴィアール, ケレ: CD付第2版 表面張力の物理学, 吉岡書店 (2008).
- 2) S. SHIBUCHI, T. ONDA, N. SATOH & K. TSUJII: *Langmuir*, **12** (1996) 2125.
- 3) C. ISHINO, K. OKUMURA & D. QUERE: *Wetting Transitions on Rough Surfaces*, *Europhys. Lett.*, **68** (2004) 419-425.
- 4) C. ISHINO & K. OKUMURA: *Nucleation Scenarios for Wetting Transition on Textured Surfaces: The Effect of Contact Angle Hysteresis*, *Europhys. Lett.*, **76** (2006) 464-470.
- 5) S. MOULINET & D. BARTOLO: *Eur. Phys. J. E* **24**, 251 (2007).
- 6) C. ISHINO & K. OKUMURA: *Wetting transitions on textured hydrophilic surfaces*, *Eur. Phys. J., E* **25** (2008) 415-424.
- 7) C. ISHINO & M. REYSSAT, E. REYSSAT, K. OKUMURA & D. QUERE: *Wicking in a Forest of Micro-Pillars*, *Europhys. Lett.*, **79** (2007) 56005.
- 8) M. HAMAMOTO-KUROSAKI & K. OKUMURA: *On a Moving Liquid Film and Its Instability on Textured Surfaces* *Eur. Phys. J., E* (2009) DOI 10.1140/epje/i2009-10526-3.
- 9) A. ERI & K. OKUMURA: *Lifetime of a Two-Dimensional Air Bubble*, *Phys. Rev., E* **76** (2007) 060601 (Rapid Commun.).
- 10) G. DEBREGEAS, P.-G. de GENNES & F. BROCHARD-WYART: *Science*, **279** (1998) 1704.
- 11) Y. COUDER, E. FORT, C.-H. GAUTIER & A. BOUDAUD: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 177801.

■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■

奥村 剛 1967年生まれ、慶応義塾大学理工学部物理学科卒、同大学院、ニューヨーク市立大学、分子科学研究所を経て2000年お茶の水女子大学助教授、2003年同教授となり現在に至る。理学博士。もともとは理論物理学が専門であるが、最近は学生とともに実験研究を通して故ドウジェンヌ博士の提唱した「印象派物理学」の実践にも力を注ぐ。日本物理学会、アメリカ物理学会、日本化学会に所属。

