

## 第三章

固体材料の表面張力の制御とその評価

-ジスマン プロットと表面処理手法-

固体表面の表面張力測定のための接触角ゴニオメトリー

-ジスマン・プロットと表面処理技術

竹岡グループ

竹岡グループ

## 1. はじめに

接触角ゴニオメトリー（固体表面上の液滴の形状測定）により、液体と固体の凝集力、接着挙動、濡れ特性、形態学的特性など、液体と固体の最も基本的な特性を知ることができる。その性質は、塗装、粘着剤、テフロン®加工のフライパン、車のボディやフロントガラスの撥水・親水コーティングなどに見られるように、私たちの日常生活に欠かせないものである。また、濡れ性は固体表面の一番外側の化学基によって決まり、表面特性を評価する上で重要なパラメータである。本実験の目的は、接触角やジスマンプロットの測定から「固体表面の濡れ性」の概念を学び、各種の「表面処理」を用いて表面の濡れ性の制御を試みることである。

## 2. 背景と基礎知識 2-1.接触角

接触角ゴニオメトリーは、固体表面の濡れ性を評価するための最も基本的で重要な技術のひとつである。接触角の測定には長い歴史がある。19世紀初頭、ラプラスとヤングが当時としては新しい計算方法であった微分計算を用いて濡れ性を評価したことに始まる。接触角は固体と液体の両方に関連する最も基本的な物理化学現象であり、液体と固体の間の凝集力、粘着性やタック性、濡れ性、形態などの物性の理解と密接に関連している。

液体が形成する接触角を観察することによって液滴を固体表面に接触させると、材料の表面張力と表面エネルギーに関する情報を得ることができる。図1は、液滴が固体表面に接触して接触角が形成される模式図である。固体上の液滴が静止している（平衡状態にある）とき、各自由エネルギー（ $\gamma_S$ 、 $\gamma_L$ 、 $\gamma_{SL}$ ）とヤングの接触角（ $\theta$ ）の関係は次式で与えられる：

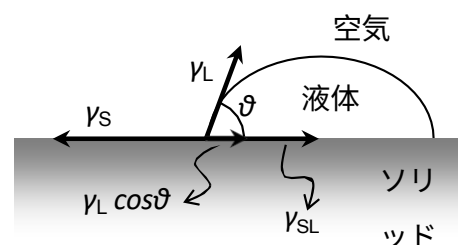


図1.落下パラメータのグラフィカルなベクトル表示。

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (\text{ヤング方程式})$$

( $\theta$ ; ヤング接触角、 $\gamma_S$ ; 固体-蒸気界面自由エネルギー) 、

$\gamma_L$ : 液体-蒸気界面自由エネルギー、 $\gamma_{SL}$ : 固体-液体界面自由エネルギー)

これは単純な関係であるが、接触角は最表面の性質に敏感であるため、多くの研究者は接触角の定性的・定量的測定を、表面を評価する簡単な方法として用いている。(の測定もある)。

そこで**表面の粗さ、形状、均一性**、分子の運動性を詳細に評価することができる。

しかし、議論が複雑になるので、この実験では取り上げない。

## 2-2.ジスマンの陰謀

ジスマンの技法は、物質の表面張力を実験的に求めるものである。この技法は、「液体が固体表面上に完全に広がっているとき（すなわち $\theta=0^\circ$ ）、この液体の表面張力は固体表面の表面張力と同じかそれ以下である」という原理を利用している。ジスマンは、「液体の表面張力」と「固体表面の表面張力」が等しくなる表面張力を臨界表面張力（臨界表面張力； $\gamma_c$ ）と呼んだ。固体表面の $\gamma_c$ を求めるには、表面張力の異なる複数の液体をプローブ溶液として用意する。そして

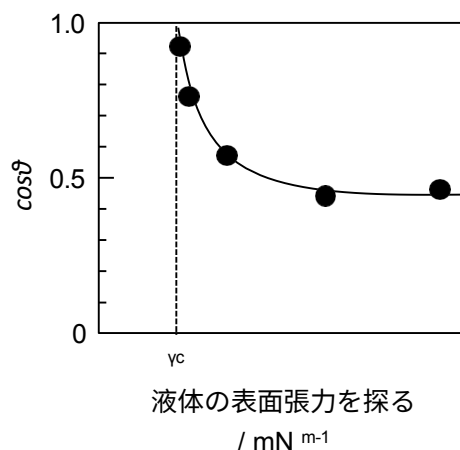


図2.典型的なジスマンのプロット。

**表面張力の高い液体から低い液体までの各プロービング溶液について、固体表面の接触角を測定する。**具体的には、液体の表面張力をX軸に、接触角 $\theta$ に対する $\cos\theta$ をY軸にプロットする（Zismanプロット）。 $\theta=0^\circ$ （ $\cos\theta=1.0^\circ$ ）における表面張力は、プロットから外挿される（図2）。この外挿された表面張力の値が $\gamma_c$ であり、分析された固体の表面張力（図上の点線とX軸の交点）として推定することができる。（一般に、この作業は様々な液体に対して行われる）。特定の固体表面と同系列の液体材料の $\gamma_c$ の値を測定し、あるときは定量的に、またあるときはその相関関係を推定する）

## 2-3.表面処理

表面処理とは、金属、樹脂、セラミックスなどの固体表面を化学処理によって改質すること。固体表面に美観、反射性、耐食性、導電性、熱伝導性、潤滑性、耐摩耗性、濡れ性などの特性を付与する。代表的な例としては、防錆、メッキなどがある。この実験では、表面の濡れ性を制御することに焦点を当てる。

物質表面の濡れ性は最表面に敏感である。例えば、最表面を単分子膜で覆うことで、濡れ性は大きく変化する。また、この場合の濡れ性は、ミクロンからナノメートルオーダーの表面の形状、化学構造、コンフォメーションに強く影響される。本実験では、処理から順に各表面処理を施すことで、最表面の分子構造や形状の変化を予測し、水の接触角や表面張力がどのように変化するかを体験していただきたい。

### 3. 実験セクション

以下の4つの実験を行う。表1に示した7種類のプローブ溶液を使用し、各溶液について接触角を数回測定する。

注意1: メタノール濃度の低いプローブ溶液から使用すること。

注意2: 測定回数は、データのばらつきを考慮して決めること。

注意3: 接触角計は3台しかありません。つのサンプルについてジスマンプロットを描くのに十分なデータが得られたら、待機しているグループに機器を渡してください。待ち時間の間にプロット、ディスカッション、文献調査、次の測定のためのサンプル準備等を行い、効率よく作業を行ってください。

#### 3-1.テフロン®基材

テフロン基板の接触角を測定し、Zismanプロットから臨界表面張力を推定する。さらに、ヤスリで研磨したテフロン基板の接触角を測定し、臨界表面張力を推定する。ヤスリは2本以上使用すること。表面粗さが濡れ性に及ぼす影響を検討しなさい。

#### 3-2.シリコン基板

シリコン基板の接触角を測定し、Zismanプロットから臨界表面張力を推定する。

#### 3-3.極薄膜コーティング

1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で改質したシリコン基板を得ることができる。HMDSコーティング層は超薄膜（厚さ1ナノメートル）です。HMDS超薄膜の接触角を測定し、Zismanプロットから臨界表面張力を推定する。化学構造と濡れ性の関係を考察しなさい。

#### 3-4.シリコン基板のUV-o<sub>3</sub>処理

TAは3-2で使用したシリコン基板にUV-O<sub>3</sub>処理を施す。UV-O<sub>3</sub>処理したシリコン基板を測定し、臨界面張力を推定する。UV-O<sub>3</sub>処理後、表面にどのような変化が生じたか、またその変化が湿潤性にどのような影響を与えたかを検討する。(注：UV-O<sub>3</sub>処理後の基板は汚れやすいので、処理直後の接触角を測定すること。また、処理面にはできるだけ触れないでください)。

表1.指定された質量%の表面張力（単位：mN m<sup>-1</sup>[1]

化合物	t / C°	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
酢酸	30	71.2	51.4	43.3	41.2	38.2	37.4	36.1	33.5	31.5	30.2	26.3
アセトン	25	72.0	44.9	40.5	36.7	33.0	30.1	29.4	29.4	27.6	24.5	23.1
アセトニトリル	20	72.8	48.5	40.2	34.1	31.6	30.6	30.0	29.6	29.1	28.7	28.4
1,2-ブタンジオール	25	72.0	66.1	60.4	55.1	50.1	45.6	43.3	41.9	40.8	39.2	35.8
1,3-ブタンジオール	30	71.2	58.1	51.6	48.7	45.8	43.9	42.4	41.2	40.0	39.0	37.0
1,4-ブタンジオール	30	71.2	61.2	56.9	54.2	52.0	50.7	49.5	47.9	46.6	45.2	43.8
ブタン酸	30	71.2	42.4	37.5	35.5	34.8	32.2	30.8	29.2	27.4	26.3	25.5
2-ブタノン	20	72.8	41.6	32.2				25.2				24.6
γ-ブチロラクトン	30	71.2	64	58	53	50	48	46	45	44	42.8	42.7
クロロ酢酸	25	72.0	59.8	53.6	51.3	49.7	48.3	47.5	46.1			
ジエタノールアミン	25	72.0	66.8	63.2	60.7	58.8	57.2	55.7	54.3	52.7	50.6	47.2
N,N-ジメチルアセトアミド	25	72.0	72.0	72.0	72.4	73.5	74.9	75.4	73.0	65.7	54.7	36.4
N,N-ジメチルホルムアミド	25	72.0	65.4	59.2	53.8	49.6	47.3	46.9	44.9	42.3	38.4	35.2
1,4-ジオキサン	25	72.0					41.2	39.6	37.9	36.2	34.5	33.7
エタノール	25	72.0	47.5	38.0	33.0	30.2	28.0	26.2	25.0	23.8	22.7	21.8
エチレングリコール	20	72.8	68.5	64.9	61.9		57.0					48.2
ギ酸	20	72.8	66	60	55.7	52.2	50.3	48.8	47.1	44.7	40.9	38.0
グリセロール	25	72.0	70.5	69.5	68.5	67.9	67.4	66.9	66.5	65.7	64.5	62.5
メタノール	25	72.0	56.2	47.2	41.1	36.5	32.9	29.8	27.5	25.5	23.9	22.5
モルホリン	20	72.8	65.1	60.7	58.9	56.7	53.0	49.6	47.0	43.7	41.8	38.7
硝酸	20	72.8	71.9	70.7	68.9	66.6	63.8	60.6	56.8	52.6	47.9	42.6
プロピオン酸	30	71.2	46.6	42.2	37.7	35.6	33.1	31.7	30.2	28.2	27.4	25.8
1-プロパノール	25	72.0	34.3	27.8	26.0	25.3	24.8	24.5	24.1	23.9	23.6	23.3
2-プロパノール	25	72.0	40.4	30.6	26.8	25.3	24.3	23.5	22.7	22.1	21.7	21.2
1,2-プロピレン ジコール	30	71.2	60.5	54.9	50.7	47.2	44.5	41.5	38.6	37.6	36.3	35.5
1,3-プロピレン ジコール	30	71.2	62.6	58.8	55.7	53.8	52.8	51.7	50.8	49.6	48.2	47.0
ピリジン	25	72.0	52.8	51.2	48.0	46.8	46.6	45.8	45.0	43.6	40.9	37.0
スルホラン	20	72.8					62.5	61.6	59.6	57.1	54.9	50.9
硫酸	50	67.9	73.5	75.1	73.6	71.2	68.0	64.1	60.0	56.4	53.6	51.7
トリクロロアセトアルデヒド	25	72.0	56.7	51.0	46.7	44.1	43.0	42.5	41.5	38.9	34.7	29.4
トリクロロ酢酸	25	72.0	55.8	46.5	42.8	41.6	40.6	39.4	38.3	37.4	36.5	

#### 4. 割り当て

表面処理のテクニックを列挙し（できるだけ多く）、次にどのテクニックをどのような効果のために使うかを列挙する。

#### 5. 参考文献

1. R.C. Weast (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics: 59 ed., Boca Raton: CRC, 1978.
2. M.表面張力を理解するために, 高分子学会, 1992.
3. A.W.アダムソン、A.P.ガスト、「表面の物理化学」、ワイリー、1997年。
4. F.Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, Polymer Surfaces: From Physics to Technology, Wiley, 1998.
5. H.水町秀夫, 戸羽山正樹, 表面処理技術ハンドブック-接着・コーティングから電子材料まで, 技術情報センター, 2000.
6. M.高分子界面とコロイド科学, コロナ社, 1999.