

溶融ガラスと固体酸化物の濡れ性

白石 裕* 深津 敦** 渡辺 俊六*

Wetting of Molten Glass on Oxides Substrate. By Yutaka SHIRAISHI, Tsutomu FUKATSU and Syunroku WATANABE.

For the accumulation of a fundamental knowledge about the behavior of glass solder during the joining of ceramics, the wettability of glass on solid oxides has been measured by a sessile drop technique. Pyrex glass was selected as an example of glass while alumina, magnesia, and lime stabilized zirconia were used as substrates. At higher temperatures, a reaction took place between the solder and substrate. New phases appeared as a result of this reaction. These new phases were investigated by means of a microscope, XMA line analysis, SEM, and X-ray image analysis.

The following results were obtained:

1) The apparent contact angles between glass and oxide substrates (Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 (+CaO), and SiO_2) ranged from 140 to 150° at temperatures between 1000 and 1100°C, but decreased rapidly beyond the temperature determined by the kind of oxide, such as 1100°C for ZrO_2 (+CaO), 1250°C for MgO, and 1350°C for Al_2O_3 . For the silica substrate, such a rapid decrease in contact angle was not observed up to 1350°C.

2) Density and surface tension of pyrex glass are estimated as 2.22~2.20 g/cm³ and 350~400 dyne/cm, respectively, at temperatures between 1100 and 1200°C. These data are obtained by the experiment using alumina and silica substrates which are stable within this temperature range.

3) An alumina substrate reacts with the glass above 1300°C and forms an alumina rich glass phase on the joining surface whose adhesion is good.

4) A magnesia substrate precipitates a crystal phase grown into the glass above 1350°C. Adhesion of the crystal to substrate is good but cracks were generated in the glass phase.

5) CaO dissolves into the glass from the zirconia substrate and glass permeates into the substrate through open pores in the zirconia above 1100°C. Thus, a four layer structure, glass/CaO rich glass/glass permeated substrate/zirconia substrate are formed. The joining of the glass and substrate is rather good, but a crack arose from the glass permeated layer into the substrate.

(Received June 16, 1990)

Keywords : pyrex glass, wetting of glass, adhesion of oxide, sessile drop method, glass solder.

1. まえがき

ガラスをセラミックスあるいは金属に対する接合剤（ソルダー）として用いる試みは低温用ソルダーとしては IC パッケージの封止材として、また各種気密端子としてのガラスシールとして実用化されているが、高温用ソルダーとして用いる試みはごく僅かである^{1,2)}。一般にソルダーと

して備えなければならない性質として、まず第一に溶ダ―が接合母材とよく濡れる必要がある。もちろん濡れ性のみでは溶ダ―としての条件³⁾を満足しておらず、接合した溶ダ―と母材間に熱応力を発生させないために膨張率の差が小さいことが必要で、また溶ダ―層そのものの強度も母材と匹敵することが望ましい。通常酸化物系のセラミックスとガラスの接合では濡れ性は良好であると考えられておりこれに関する報告は殆ど無い。しかしセラミックスとの濡れ性は母材表面の粗さ、多孔性、反応性—溶解度、中間層形成—等が影響し通常のように接触角、付着仕事の概念のみで理解することは難しい。本報告ではガラスをセラミックスの溶ダ―として用いるときの必要条件である濡れ性に関し固体酸化物に対する見掛け接触角をパラメータとして測定し、さらに接合界面について行った若干の観察結果を以下に報告する。

2. 実 験

2.1 実験方法

液滴を平板上に置くと液滴の表面形状は表面張力と液の静水圧の釣り合いで定まり、次式で与えられる。

$$\gamma \{ (1/R_1) - (1/R_2) \} = \rho g z + c \tag{1}$$

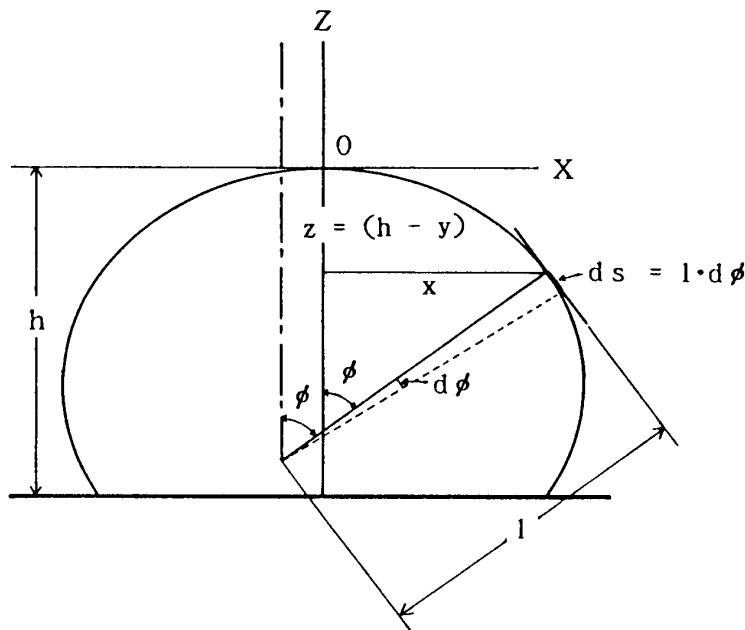


Fig. 1 Model of sessile drop.

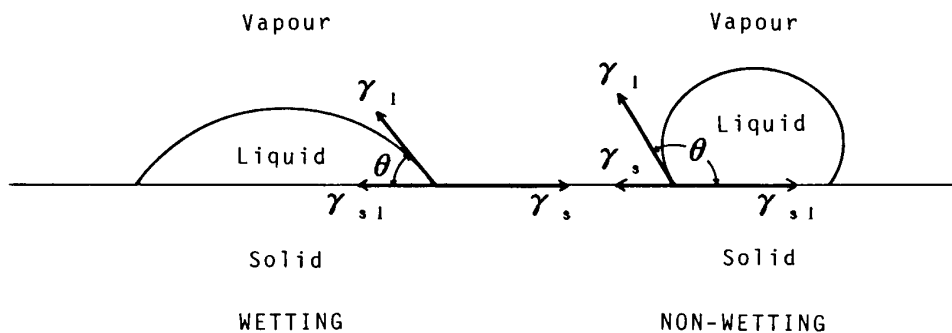


Fig. 2 Balance of interfacial tensions and contact angle.

ここで γ は液体の表面張力, ρ は密度, R_1, R_2 は Fig. 1 に示されるように液滴の頂点より下方の位置 z における紙面上および紙面と垂直をなす面上における液面の曲率半径である. また液滴が平板と接する位置において示す形状は Fig. 2 におけるように気/液, 気/固, 液/固に働く界面張力 $\gamma_l, \gamma_s, \gamma_{ls}$ および γ_l と γ_{ls} のなす角, 接触角 θ , によって支配される. これらの張力のあいだには Young の式が成立する.

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta \tag{2}$$

液体と固体の間の濡れ性は液体と固体を等温可逆的に引き離すときに要する仕事, 付着力 W_{ad} , で評価され, (3)あるいは(4)式で表される.

$$W_{ad} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \tag{3}$$

$$= \gamma_l (1 + \cos \theta) \tag{4}$$

(4)式より, 結局液体と固体の濡れ性は液体の表面張力 γ_l と接触角 θ で規定されることになる. とくに接触角は液体と固体の組み合わせによって決まる物性値であり, θ が 90° 以下か以上かによって "濡れる", "濡れない" という定性的な表現が用いられる事がしばしばある. 本報告においては溶融ガラスを固体酸化物の基板上に置いてその形を観察する静滴法によって接触角および表面張力, 密度を求め, 固体酸化物とガラスの濡れ性を評価した.

2.2 実験装置および測定操作

静滴法による測定装置を Fig. 3 に示す. 円柱状試料を鏡面研磨した試料基板上に静置し, 大気中で赤外線ランプにより上方より加熱した. 測温は Fig. 3 (b) に示すように試料基板の下部に敷いた 0.5mm 厚の Pt 板裏面に溶接した Pt/Pt-13%Rh 熱電対で行った. この熱起電力を赤外線ランプのコントローラーに入力し測定温度範囲 ($1000 \sim 1400^\circ\text{C}$) で所定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ に制御した. このような赤外線加熱では熱源となる赤外線ランプの熱容量が小さいため温度制御の時間応答が速く, 急速加熱には適している.

反面反射鏡の焦点深度が浅く, 本実験に使用したサーモ理工社製 IR-2000 型では $\pm 5^\circ\text{C}$ の面積 $8\text{ mm } \phi$ における垂直方向の温度分布は 3 mm で $\pm 10^\circ\text{C}$ であった. また試料位置と測温位置とにおける温度差はかなり大きく, 例えば試料温度 1000°C では約 50°C , 1400°C では約 90°C ほど低い温度を測温位置で与える. この値は試料位置にガラスをビーズ状にコーティングした熱電対を置き, 測温位置の熱電対と比較したもので, 予備実験の結果は良い再現性を示していた. そこ

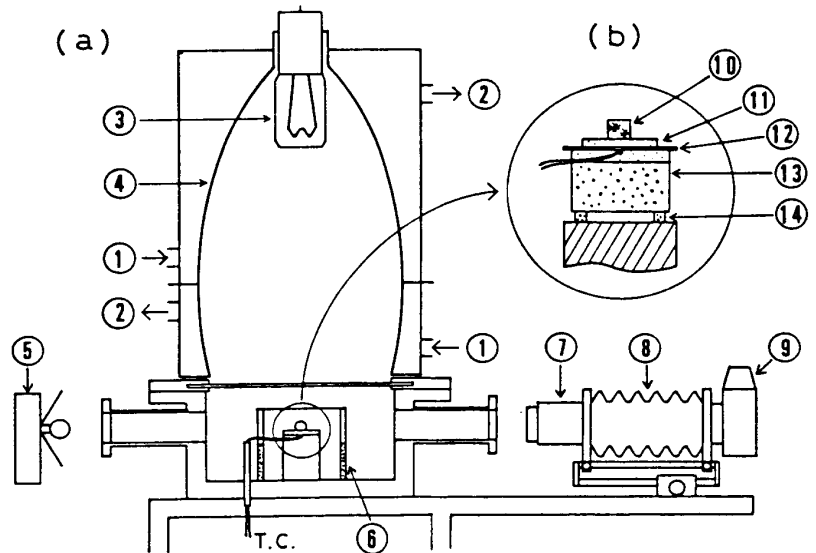


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

1. water inlet, 2. water outlet, 3. infrared lamp (2 kw), 4. ellipsoid mirror, 5. flash lamp, 6. Al_2O_3 tube for radiation shield, 7. 135mm lens, 8. bellows, 9. camera, 10. glass sample, 11. oxide substrate, 12. Pt plate welded with thermocouple, 13. Al_2O_3 pedestal with slit, 14. thermal insulator.

で以下の測定では加熱の制御温度に補正を施して試料温度とした。

溶融したガラス滴の形状はフラッシュライトを用いシルエットとして写真撮影した。写真像の実長は静滴法による測定前後に寸法既知のベアリング球を測定位置に静置し、同一フィルムに撮影することにより比較対照した。なお、予備実験として直交する2方向から同時に写真撮影し試料形状を比較したが、試料のこの程度の大きさでは完全に軸対称であって観察方向による差異は認められなかった。そこで以後1方向のみの写真撮影によって形状観察を行った。

測定操作は次の通りである。3 mm ϕ \times 2.5 mm 高に切り出したガラスの円柱試料を10 mm ϕ \times 1mm 厚の試料基板の上に置き、25°C/min の昇温速度で加熱する。所定温度に達した直後から300 s 間隔で3600 s まで写真撮影し、その後5°C/min の冷却速度で放冷した。冷却後の試料は基板と共に樹脂に埋め込み、切断、研磨し、光学顕微鏡観察、SEM 観察、XMA 分析を行った。

なお、試料形状からの接触角の決定は付録に示す液滴断面の形状方程式からの計算 ($\theta > 90^\circ$ の場合) と拡大投影機による写真像上での直接測定の独立する2方法で行った。両者の結果は $90^\circ < \theta \leq 120^\circ$ では非常に良く一致した。しかし θ がそれ以上大きいとき10~20° の差を生じた。これは主として液滴の曲率が大きいところで接触角の接線を引くことの困難さによる。

Table 1 Composition of pyrex glass and oxide substrates.

Glass and substrate	Composition in wt %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
pyrex gl.	80.9	2.3				0.03	12.7	4.0	0.04
Al ₂ O ₃	0.1	99.5							
MgO	1.0		1.0	97.0					
ZrO ₂	0.3		5.3		94.0				

本実験に使用したガラス試料は岩城硝子製パイレックスガラス IWAKI CODE 7740 であり、基板として用いた固体酸化物試料は日本化学陶業製 Al₂O₃, MgO, CaO 安定化 ZrO₂ および SiO₂ である。これらの化学組成を Table 1 に示した。

3. 実験結果および考察

3.1 接触角および表面張力, 密度

ガラス滴の形状が温度および時間によってどのように変化するかを Photo. 1 に示した。Photo. 1 (a) の Al₂O₃ とガラスの系ではガラス/酸化物界面における反応が遅く、これに反して Photo. 1 (b) の ZrO₂/ガラス系では反応が著しい。両系とも温度の上昇と共に見掛け接触角が小さくなって行くが、Al₂O₃ においてはほぼ付着濡れが進行するのに対し、ZrO₂ ではガラスが固体表面を拡散する拡散濡れを生じ、特に1200°C 以上で著しい試料形状の乱れを呈している。SiO₂ および MgO を基板とした測定ではほぼ Photo. 1 (a) と相似した変化が観察された。

Fig. 4 に見掛け接触角と温度との関係を示す。ここでの接触角の値には試料が測定温度に達してから5 min 後の測定値を取っている。Fig. 4 に見られる様に、ZrO₂ では1150°C, MgO では1250°C, Al₂O₃ では1300°C より見掛けの接触角が急に低下しているが、これはこの温度からガラスと固体間の反応が無視出来ない程度に生じていることを示している。そこで Al₂O₃ と ZrO₂ の場合につき見掛け接触角が時間にたいしてどう変化するか調べてみた。Fig. 5 に Al₂O₃ および ZrO₂ とガラスの見掛け接触角の所定温度における経時変化を示した。Fig. 4 と対応して Al₂O₃ においては1300°C 程度まで濡れの変化速度は僅かであるが、ZrO₂ においては1200°C においてすでに拡散濡れが急速に進行し30 min 程度でほぼ最終値に達している。1250°C ではさらに速く20 min ほどで最終値に達する。Al₂O₃ の場合も1400°C ではやはり見掛け接触角が時間と共に著

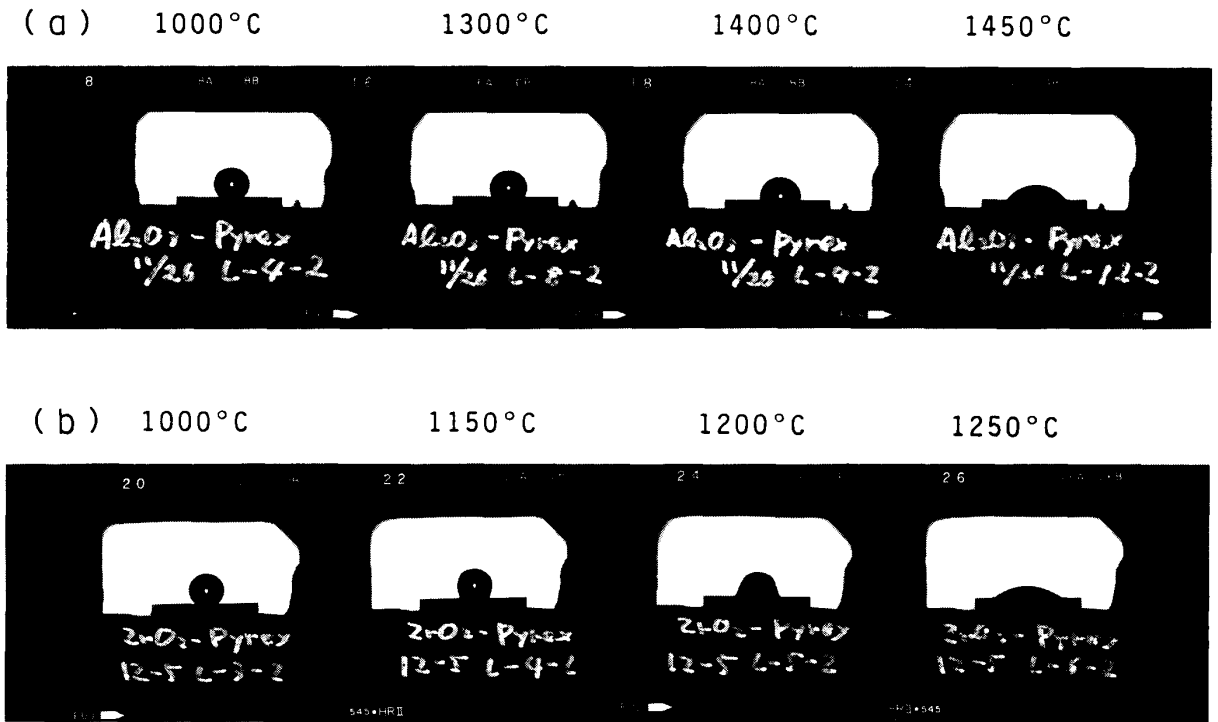


Photo. 1 Shape of sessile drop.
 (a) pyrex glass/ Al_2O_3
 (b) pyrex glass/ ZrO_2 (+CaO)

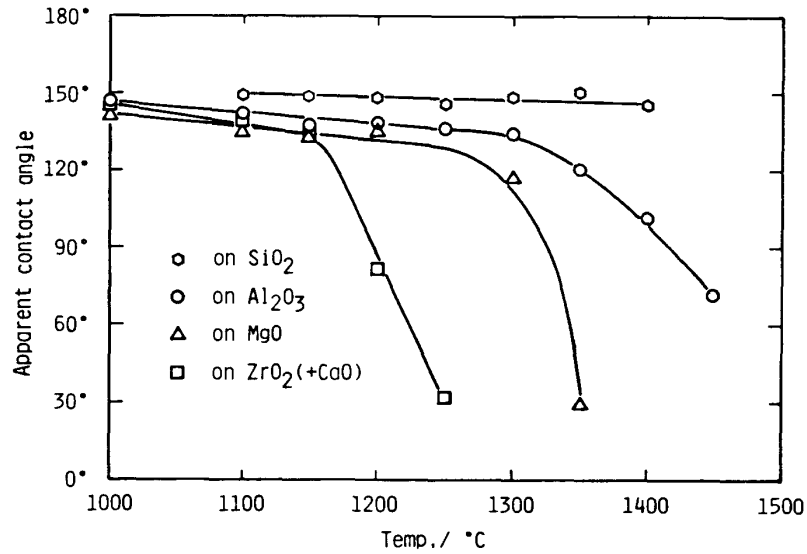


Fig. 4 Change of apparent contact angle on various substrates with temperature.

しく減少する。従って、Fig. 4において見掛け接触角が直線的变化より変向きはじめる温度を反応開始点と考えるても良さそうである。なお、 SiO_2 の基板はガラス中のシリカ含量が高いためこの場合比較的安定であった。そこで SiO_2 と Al_2O_3 の観測結果からパイレックスガラスの密度と表面張力を、それぞれ円盤積層法⁴⁾およびBashforth-Adamsの方法⁵⁾を用いて試算した。その結果をFig. 6に示すが、これらの値と直接比較しうる実測値は報告されていない。パイレックスガラスの800°Cにおける線膨張の値⁶⁾と室温における密度の値、 2.23 g/cm^3 を用いて800°Cの密度は約 2.21 と推定される。表面張力は $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系の測定値⁷⁾を5 mol% Na_2O -15 mol% B_2O_3 -80

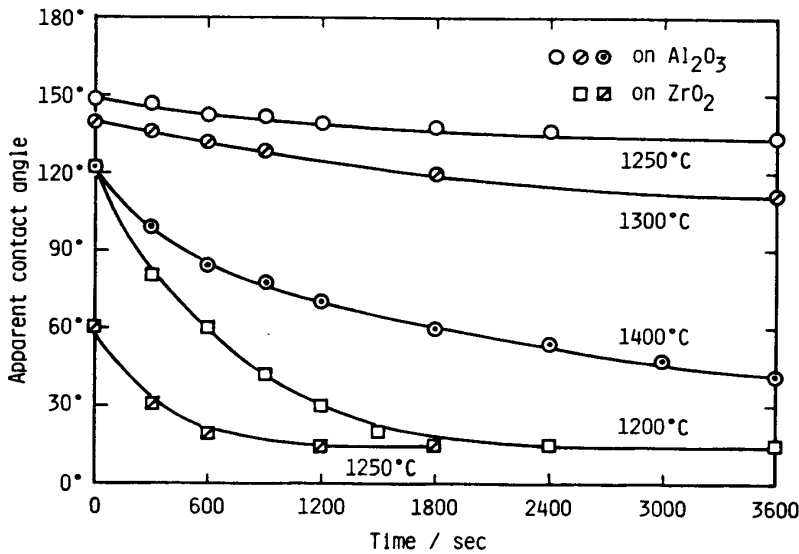


Fig. 5 Change of apparent contact angle with time at various temperatures.

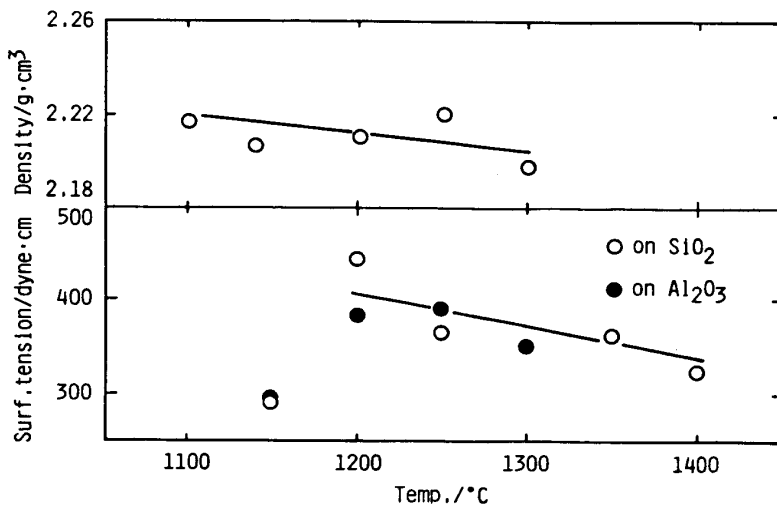


Fig. 6 Density and surface tension of molten pyrex glass estimated by sessile drop method.

いる。そこで濡れ実験のあとで試料を樹脂に埋め込み、切断、研磨して光学顕微鏡, XMA, SEM, EDX で観察した。Photo. 2 にガラス/酸化物界面の光学顕微鏡写真を示す。Photo. 2 (a) の Al_2O_3 基板では界面に僅かに生成した中間相のガラスが見られる。(b) の MgO 基板では基板か

mol % SiO_2 組成に外挿してみると $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ で $250\sim 300$ dyne/cm と見積もられる。これらの値と Fig. 6 の結果は良い一致とは言えないが、概数としては合っている。表面張力の計算において、試料の量が少ない (0.04 g 程度) ため形状寸法の読み取り誤差が相対的に大きくなり、 $10\sim 20\%$ の誤差があるものと思われる。またガラス中のアルカリが高温の熔融時に蒸発・飛散する可能性もありその影響も考えられるが、本測定結果をアルカリ飛散に結び付ける現象は見いだせなかった。また表面張力と接触角から (4) 式により見掛け量として付着仕事を求めてみたものが Table 2 である。温度が高くなり見掛け接触角が小さくなると付着仕事は大きくなっている。なお明らかに反応が生じている温度領域は Table 2 から除いた。

3.2 パイレックスガラスと固体酸化物の反応

前述したように温度が高くなるとガラスの見掛け接触角が急に減少するようになり、基板との反応が生じたことを暗示して

Table 2 Work of adhesion between molten pyrex glass and oxide substrates.

Temperature (°C)	Work of adhesion (erg/cm ²) on			
	Al_2O_3	MgO	ZrO_2	SiO_2
1150	78.53	90.72	80.27	41.75
1200	114.66	127.46		69.91
1250	104.12	104.12		65.26
1300	111.45			53.88
1350	182.08			
1400	215.13			

らガラス中に成長した結晶が観察される。(c)は ZrO_2 基板の接合面であるが事情はかなり複雑である。写真から明らかなように、まずガラス/ ZrO_2 界面のガラス側にガラス状の別相があり、また ZrO_2 基板中にも2つの相が観察される。とくに ZrO_2 基板の下部には亀裂の発生が観察される。(a)~(c)に見られる各相の組成を知るためXMAによる線分析を行い、特に ZrO_2 についてはX線のイメージ像を観測した。 Al_2O_3 と MgO の線分析結果をFig. 7, 8に示す。Photo. 2および B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , B_2O_3 - SiO_2 - MgO 系それぞれの状態図と照合してPhoto.2(b)の結晶は MgO · SiO_2 と考えられ、また Al_2O_3 の場合は Al_2O_3 の溶解によって出来た Al_2O_3 リッチなガラスがボロシリケートである溶ダーガラスと液相分離して界面に生じたものと考えられる。一方、本研究で使用した ZrO_2 基板は CaO 安定化のものでTable 1に示したようになかなり量の CaO を含んでいる。SEMによる表面の形状観察では MgO , Al_2O_3 基板は良く焼結しておりほとんど表面に気孔が見られないが、 ZrO_2 基板にはPhoto. 3に示したように15000~20000個/ mm^2 の開気孔が表面に点在している。そのため、温度がガラスの軟化点を過ぎ作業点に近づくまで上昇すると、ガラスは流動性を増し($\sim 10^5$ poise), ZrO_2 中の CaO がガラス中に溶出し、それによってさらに界面付近のガラスの粘度が下がり、 ZrO_2 基板の開気孔を通してガラスが基板中に浸透する。Photo. 4, 5は ZrO_2 基板とガラスの接合面を含むSEM像とX線イメージ像であるが、 ZrO_2 基板中の CaO のガラスへの溶出と基板気孔中へのガラスの浸透による Si の増加を示している。 Zr は殆ど変化がない。このように ZrO_2 基板では安定化剤の CaO の振る舞いが決定的な因子となっている。

3.3 ガラスと酸化物の接合性

通常 Table 2に求めた付着仕事が第一義的に接合性の指標を与える。しかし現実には本研究の高温での測定において観察されたように、ガラスと酸化物の接触面に2液相分離したガラスや結晶の生成、あるいは基板内に変質層などを生じ、これによって室温の強度は大きく影響される。

MgO の場合、1250°Cで接合したものは室温で接合面から剥離し、1350°Cで接合したものは接合面での剥離はなかったもののガラス側にクラックを生じた。これは MgO とガラスの膨張率の差 (MgO ; $13.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, パイレックスガラス ; $3.25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) が大きいため冷却過程で生

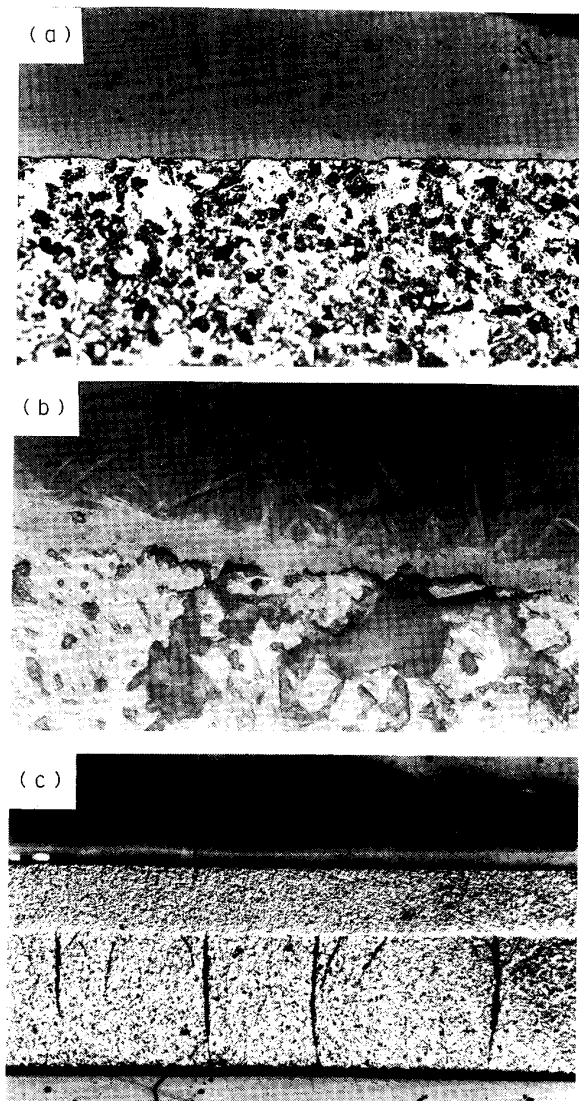


Photo. 2 Micrographs of glass/oxide boundary.
 (a) Al_2O_3 substrate at 1400°C, 1 h ($\times 200$).
 (b) MgO substrate at 1350°C, 1 h ($\times 200$).
 (c) ZrO_2 (+ CaO) substrate at 1250°C, 1 h ($\times 50$)

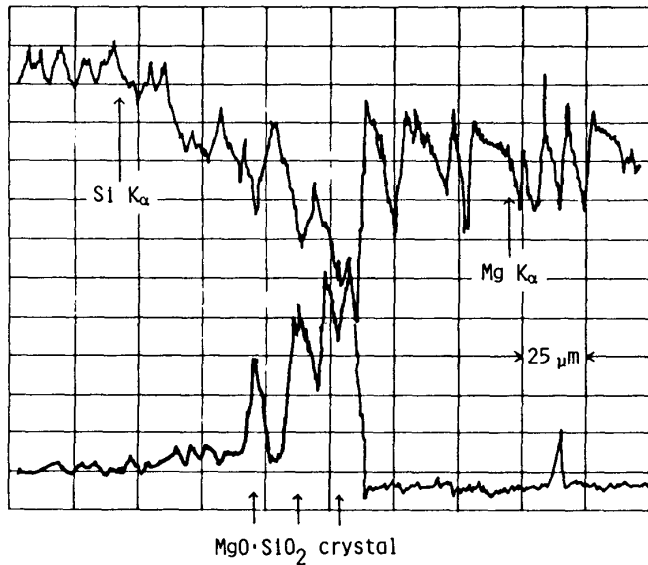


Fig. 7 XMA line analysis of glass/MgO interface crossing crystal grown from the interface.

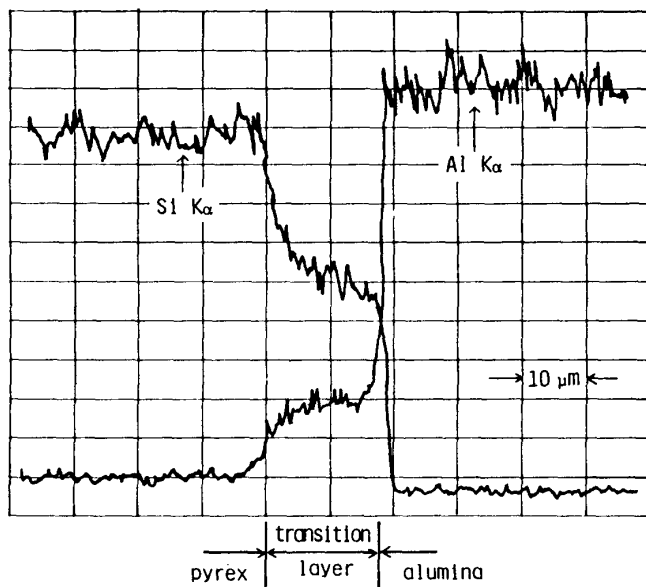


Fig. 8 XMA line analysis of glass/Al₂O₃ interface.

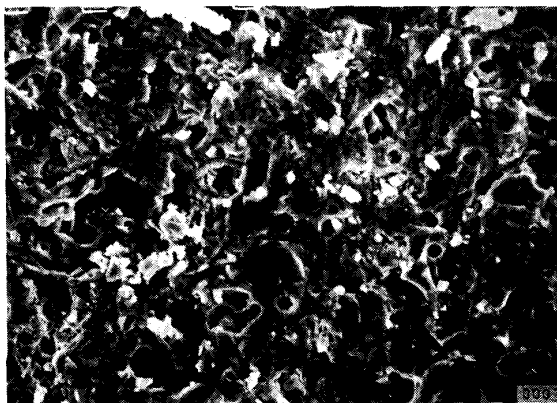


Photo. 3 SEM image of ZrO₂ substrate surface. (×1500)

じた熱応力によって破断したものと思われる。Photo. 2 (b) で見られるように MgO とガラスの接合面には結晶相が完全に発達し、しかも MgO 基板にガラスがある程度浸透しているため結晶相は基板にも入り込んだ形となっている。これは接合面の粗面化が接合に際し錨効果を発揮するという良く知られた事実と一致する。このため結晶相の発達が少なく MgO の接合面での錨効果が生じていない1250°Cの接合では結晶相 / MgO 接合面で割れ、他方1350°Cの接合ではガラス相中にクラックが入ることになる。

Al₂O₃ は良く接合しており冷却後割れたり、剝離したりすることはなかった。Al₂O₃ とガラスの接合界面に生じる中間相は40μm 程度と比較的薄いが、Fig. 8 の XMA 線分析結果に示されるようにガラスと接合母材の中間的な組成となっており、接合母材の膨張率が $8.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と比較的ガラスの膨張率と類似していることと相俟って、この中間層で熱応力を緩和していることを示す。

ZrO₂ の場合、母材の膨張率は $10.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と Al₂O₃ より大きい、接合面での剝離やクラックの発生は見られなかった。これはCaO がガラス中に溶け出して中間相のガラスをつくること、およびガラスが母材中に浸透して母材の見掛け膨張率を変えること、が作用しているものと思われる。しかし基板中のガラス浸透層と母材の界面でその面に垂直な方向の割れが発生している。これはガラスの浸透した層で見掛け膨張率が低下し、そのため接合後の冷却過程で ZrO₂ 母材側に引っ張り応力が働き、割れが発生したものであろう。

セラミックス接合のための溶剤としてガラスを用いることの利点は通常行われる活性金属法と異なり、ガラス化範囲内で組成を

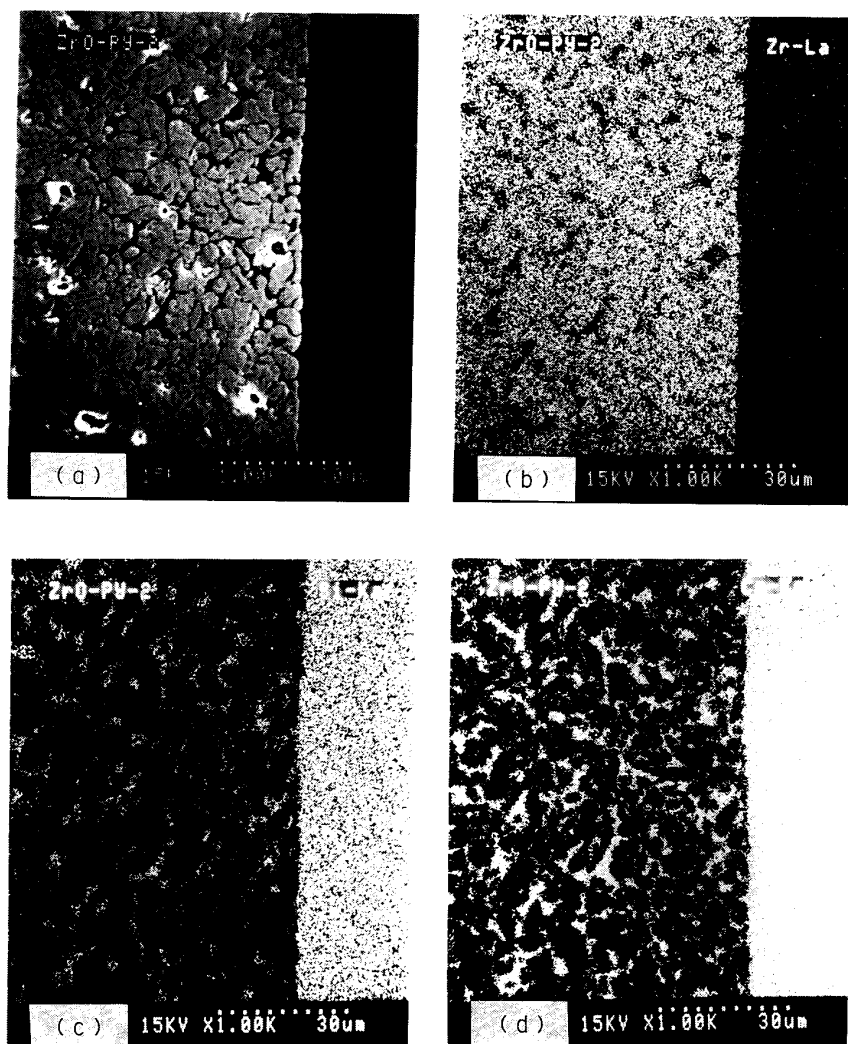


Photo. 4 SEM image (a) and Zr (b), Si (c), and Ca (d) distribution of glass/zirconia boundary.

自由に変えられること、すなわち膨張率、融点、粘度などの物性をある程度自由に調節出来る点にある。ただ本研究において示したように、接合温度に依存して種々な副次反応を起こし、ガラスの液相分離、結晶析出、変質層あるいは拡散層などを生じる場合がある。これらの中間相を利用して熱応力の緩和や接合強度の向上を図ることはガラス溶ダの開発にとって重要なことであるが、そのためにはこのようなガラスと基板セラミックスの反応を十分に把握しておくことが不可欠である。

なお、本研究ではガラス試料としてパイレックスガラスを使用した。ボロシリケート系は2液相分離型である。そのため本研究においても Photo. 2 (a), (c) に示したように Al_2O_3 リッチ、あるいは CaO リッチなガラス相が母相ガラスより分離している。本研究の結果からはこの別相ガラスの中間層が熱応力の緩和に役立っているように見られるが、このような別相ガラスの存在が常に有利かどうか一概には論じられない。ただ、中間相を与えるという点において接合条件の自由度を1つ増している。その得失については今後検討する必要がある。

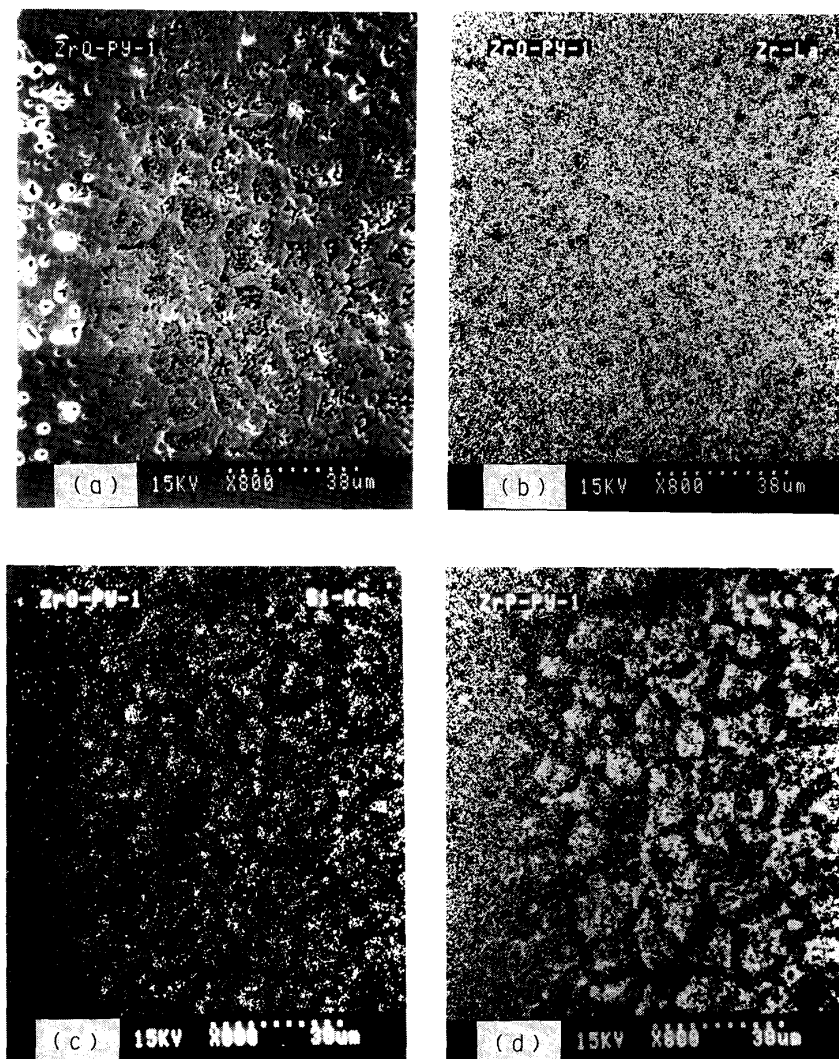


Photo. 5 SEM image (a) and Zr (b), Si (c), and Ca (d) distribution in zirconia substrate.

4. まとめ

ガラスをセラミックスの接合に対する溶剤として用いるときの基礎的知識を得る目的でパイレックスガラスと固体酸化物の濡れ性を静滴法によって測定した。高温において熔融ガラスと酸化物 (Al_2O_3 , MgO , CaO 安定化 ZrO_2) の間に反応が見られたので、測定後の試料につき顕微鏡観察, XMA 線分析, SEM 観察, X線面分析を行った。得られた結果は以下の通りである。

- 1) SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 (+ CaO) を基板としパイレックスガラスの見掛け接触角を測定した。いずれの基板においても $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ の接触角は $140\sim 150^\circ$ であるが, ZrO_2 (+ CaO) は 1100°C から, MgO は 1250°C から, Al_2O_3 は 1300°C からそれぞれ急激に見掛け接触角が低下した。 SiO_2 は測定した 1350°C まで接触角の著しい変化は見られなかった。
- 2) SiO_2 , Al_2O_3 はパイレックスガラスに対し比較的安定であったのでこれを基板としたときの静滴法によりパイレックスガラスの密度と表面張力を求めた。その結果, $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で密度は $2.22\sim 2.20\text{ g/cm}^3$; 表面張力は $400\sim 350\text{ dyne/cm}$ であった。
- 3) 見掛け接触角が急に低下する温度でパイレックスガラスと基板との間に反応が起きており,

反応相の生成が観察できた。

- 4) Al_2O_3 基板は1350°Cからガラスと反応して Al_2O_3 リッチなガラス相を接合面に生成するが、ガラスとの接合性は良い。
- 5) MgO 基板は1350°Cにおいて発達した結晶相を接合面に生じる。この結晶相と MgO 基板の接合性は良好であるが、ソルダーガラス中にクラックが発生した。
- 6) ZrO_2 (+CaO) はガラス中に CaO を溶出し、他方ガラスは開気孔を通して ZrO_2 中に浸透する。その結果、ガラス/CaO リッチガラス/ガラス浸透 ZrO_2 / ZrO_2 母材の4層構造となる。ガラスと基板の接合性は良好であるが、基板中のガラス浸透層/ ZrO_2 母材の界面から母材側に向かってクラックが発生した。

文 献

- 1) 岩本信也, 梅咲則正, 生原幸雄: 窯業協会誌, **94** (1986), 184.
- 2) 高塩治男: 窯業協会誌, **80** (1972), 163.
- 3) 安 秉 局, 白石 裕: 東北大学選研彙報, **45**, (1989), 77.
- 4) 渡辺俊六, 津 安英, 高野勝利, 白石 裕: 日本金属学会誌, **45**, (1981), 242.
- 5) a) Bashforth, F. ; Adams, J. : *An Attempt to Test Theories of Capillarity*, (1883), Cambridge Univ. Press, London.
b) Ellefson, B. S. ; Taylor, N. Y. : J. Am. Ceram. Soc., **21** (1938), 193.
- 6) Touloukian, Y. S. (Editor): *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, 4-II(1967), 1073, Macmillan, New York.
- 7) a) Mazurin, O. V. ; Streltsina, M. V. ; Shvaiko-Shivaikovskaya, T. P. : *Handbook of Glass Data*, Part 3, (1987), 468, Elsevier, Amsterdam.
b) Banzal, N. P. ;Doremus, R. H.:*Handbook of Glass Properties*, (1986), 113, Acad. Press, New York.
- 8) 加藤 誠: 高温におけるスラグおよびメタルの物性測定, (1987), 261. コンパス社.
- 9) 原田幸明, 村松祐治: 日本金属学会誌, **52** (1988), 43.

付 録^{8,9)}

Fig. 1を参照し、曲率半径 R_1 , R_2 はそれぞれ $R_1 = ds/d\phi$, $R_2 = x/\sin\phi$ と書ける。(1) 式の定数 c は、 $z=0$ すなはち頂点 O において2つの曲率半径が等しくなることから頂点 O における曲率半径を b とおくと、 $c = 2\gamma/b$ となり、 h を液滴高さ、 y を基板から測った高さとする(1)式は

$$\frac{1}{(ds/d\phi)} + \frac{1}{(x/\sin\phi)} = \frac{\rho g}{\gamma} (h - y) + \frac{2}{b}$$

ds と $d\phi$ の間には $ds = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2}$, $(dx/dy) = -\tan\phi$ の関係があるので、液滴の断面輪郭線の形状方程式は

$$dx = R \cos \phi d\phi \tag{A-1}$$

$$dy = -R \sin \phi d\phi \tag{A-2}$$

$$R = \frac{ds}{d\phi} = \frac{1}{q_3(q_1 - y) + q_2 - (\sin \phi / x)} \tag{A-3}$$

ここで $q_1 = h$, $q_2 = 2/b$, $q_3 = \rho g / \gamma$

いま Bashforth, Adams の方法で γ と b が求まれば h と ρ は測定できるので q_1 , q_2 , q_3 は定められる。そこで $\phi = 90^\circ$ を与える点で (x, y) を読み、これを初期値として (A-1)~(A-3) の連立微分方程式によって液滴の輪郭を逐次求めれば、 $y = 0$ を与える ϕ 値として接触角が求められる。