

論 文

純水の滴下・流動による高分子表面の帯電

八塚京子*, 水野幸夫*, 浅野和俊*

(1992年3月2日受理)

Electrification Phenomena of Distilled Water Dripping and Sliding on Polymer Surface

Kyoko YATSUZUKA,* Yukio MIZUNO* and Kazutoshi ASANO*

(Received March 2, 1992)

Electrification phenomena of distilled water droplets dripping to and sliding on a polymer (PTFE) surface have been investigated. The surface potential on a polymer surface and the amount of droplet charge grow with the number of dripping droplets. The potential distribution on the surface is not uniform, but varies along streaming path. At the dripping point the surface potential is negative, then turns to positive downstream. This electrification phenomena depend on the velocity and the conductivity of droplets. Thinner the polymer thickness is, greater the polymer surface charge density becomes. The contact between a distilled water droplet and polymer surface gives rise to separation of charge at the interface, making the droplet positive and the polymer surface negative. When a droplet begins to slide on the surface, the droplet leaves some negative charge on its track and the positive net charge of the sliding droplet will increase. When the excess positive charges of the droplet exceeds a certain amount, some of positive charge will begin to be left on the polymer surface. Then, the surface potential of the polymer surface turns to positive downstream. With this electrification model the experimental results can be well explained.

1. はじめに

固体と液体との間で生じる帯電現象は古くから知られているが、それが障害災害の原因の一つとして注目をあびるようになったのは、炭化水素のような絶縁液体による流動帯電現象が多量の電荷を発生することが知られてからである。絶縁性液体である石油については、パイプラインや石油の入れ替え時の帯電電荷の蓄積、その静電気放電による爆発事故など、安全面の要求からその帯電過程の研究がなされてきた^{1,2)}。このような流動帯電現象は、固体壁への吸着イオンを考えた界面電気2重層モデルにより説明が試みられ、一応の成果が上がっているものの、吸着イオンの同定や電位の値など、理論的にもまだ未解明の部分が多い。

絶縁性液体に限らず、近年の工業技術の高度化により使用される液体の純度が高まった結果、液体と固体との

間で生ずる帯電現象が問題となってきた³⁾。電子産業においては、半導体素子の高集積化が進むにつれ、製造工程で超純水が実際に使用されるようになったことから、純水による帯電が大きな問題化してきた⁴⁾。一般に純水とは蒸発残留物が数 mg/l (ppm) 程度のものを、超純水とは $\mu\text{g}/\text{l}$ (ppb) 程度のものをいい、その導電率が理論的限界値 $5.48 \mu\text{S}/\text{m}$ (25°C) に極めて近い超純水を製造する技術も確立されている。LSI 製造工程のウェーハの加工やエッチングの工程では、ウェーハ表面上の薬品や微粒子を取り除くために多量の純水による洗浄工程が幾度も行われる。このとき使用される水に含まれるイオン、微粒子、微生物、有機物などは、酸化膜、多結晶膜、配線パターンなどに悪影響を及ぼし、LSI の性能や歩留まりに影響することから、洗浄に使用される水の純度は上がってきた。これに対し、LSI の高集積化の結果、パターン間隔および酸化膜の厚さは極限まで小さくなり、酸化膜の静電破壊レベルは純水による絶縁体の表面帯電位と比較して無視できない値まで低くなり、MOS FET で $100\sim200 \text{ V}$ 、CMOS で $250\sim2000 \text{ V}$ といわれている⁵⁾。このため、超純水による洗浄時に発生する電荷が、静電気力によってウェーハ、マスク、キャ

キーワード：純水、高分子、流動、表面電位分布、帯電現象

* 山形大学工学部電子情報工学科 (992 米沢市城南 4-3-16)
Department of Electrical and Information Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, 3-16, Jonan 4-chome, Yonezawa, 992 Japan

リア等へのゴミの吸着や吸引・反発現象を起こし、さらには帶電電荷の放電により半導体素子が破壊するなどの重大な問題が生じて来た。純水による帶電は、ウェーハと純水との流動帶電の他、ウェーハのキャリヤとして使われているテフロン(PTFE)容器の帶電や電荷分離作用も考慮に入れる必要がある。

藤林らは、テフロンと純水の流動帶電現象を研究し、空気の影響および、テフロン板上を流下して帶電した純水液滴の放電によると考えられる発光現象を報告している⁶⁾。このように、純水及び超純水のように導電率の比較的高い液体においても、固体との接触・流動により帶電現象が発生することがわかつてきたが、その機構はいまだに明らかにされていない。

筆者らは、このような高分子と純水の接触による帶電現象の機構を明らかにする目的で、テフロンをはじめとして純水が高分子材料上を流動する際の帶電現象を研究してきたが、特にPTFEは顕著に帶電すること、純水して、PTFE表面は負に帶電し、その帶電量は液滴の流動速度の増加とともに増大すること等を報告してきた^{7,8)}。ここでは、純水と固体絶縁体との接触・流動による帶電現象について、得られた実験結果とその検討結果を報告する。

2. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す。ピペットから純水を一滴(0.06 ml)ずつ滴下、流動させ、帶電した液滴はファラデーケージで受ける。ピペット中の純水は接地されており、ピペットと高分子試料との間には、液滴滴下点の带電電位により液滴が誘導帶電するのを防ぐ目的で、ピペット先端部に接地遮蔽板を取り付けている。

ファラデーケージに回収された液滴の帶電量はエレクトロメータで測定される。高分子試料板を設置した接地金属板の傾斜角度を変えて流動速度を変化させることができる。高分子試料表面の帶電電位分布は図2の表面電位分布測定装置を用いて測定した。表面電位センサとして、Monroe社製表面電位計(MODEL 244)を用いた。この表面電位計はフィードバック型であり、一様に帶電した表面電位の測定であれば、測定距離1~4 mmの間で測定距離の変動に影響されずに測定が行える。幅を変えた楕円形電極に印加した電圧を測定距離2 mmで測定して分解能を実測した結果から、この場合、被測定表面上の直径7.7 mm ϕ の円内の表面電位を平均化した値が得られる。表面電位計のプローブを取り付けた腕をXYレコーダ可動部に取り付け、X軸とY軸の入力端子にプローブ位置制御信号(こぎり波、階段状波)を入力して、2次元的に走査する。表面電位計の出力およびプローブ

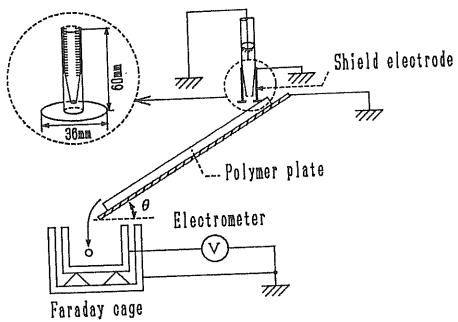


図1 実験装置

Fig. 1 Experimental apparatus.

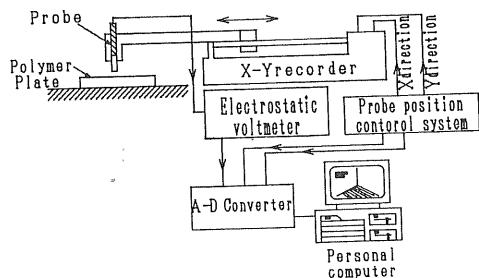


図2 表面電位分布測定装置

Fig. 2 Measuring system of surface potential.

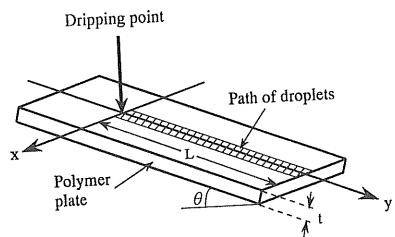


図3 液滴流動方向と測定座標系

Fig. 3 Coordinates for measurement of surface potential.

位置制御信号は、A/D変換器を通してNEC社製パーソナルコンピュータPC9801に取り込み、データをフロッピーディスクに保存し、表面電位分布等をグラフ表示して出力する。

本実験では、高分子試料として、幅100 mm、長さ160~300 mm、厚さ3.2, 6.2, 10.4, 13.4 mmのPTFE板を用いた。その試料を流動実験に用いた状態を図3に示す。滴下された液滴は、傾斜角度 θ で設置された高分子板上を、y軸に沿って距離 L mm流動する。純水には、オルガノ社製カートリッジ純水器G-1で処理した、導電率30~50 $\mu\text{S}/\text{m}$ のイオン交換水を用いた。イオン交換水の導電率は、東亜電波工業社製の導電率計CM-2次元的に走査する。表面電位計の出力およびプローブ

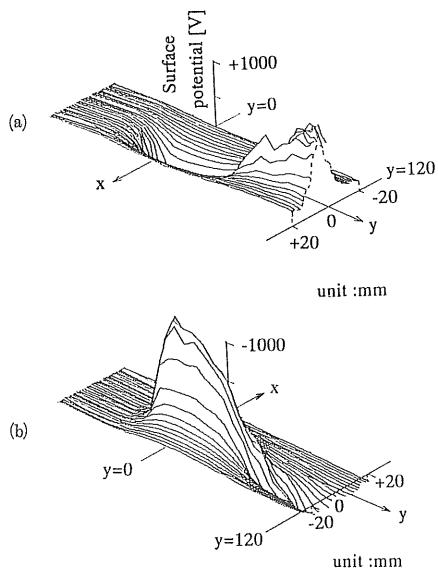


図 4 滴下・流動帶電後の高分子表面電位分布

Fig. 4 Surface potential distribution of polymer electrified by distilled water droplets.
 $t: 10.4 \text{ mm}$, $L: 120 \text{ mm}$, $\theta: 40^\circ$
(a) view from positive potential side
(b) view from negative potential side

20S で測定した。実験の前に、PTFE 板表面の初期電荷をエタノールにより除去し、ドライヤ等で十分乾燥させ、表面電位計により表面電位を確認した後、実験を行った。

3. 実験結果

3.1 滴下・流動実験

図 4(a)に、イオン交換水を 20 滴滴下した後の正電位側からみた表面電位分布を、(b)には同じ試料を負電位側からみた分布を示す。これより、滴下点付近では負に、滴下点から離れるにつれて正に帶電していることがわかる。負の帶電量は正の帶電量より多く、全体に渡って総電荷量を求めるならば、PTFE は負に帶電している。このとき、PTFE 表面を流動後、回収された液滴は正に帶電していた。

(a) 適下量の影響

図 5 に、一滴ずつ滴下した場合の PTFE 板の帶電電位を、液滴流動路すなわち y 軸に沿って測定した結果を示す。これより、帶電電位分布は液滴滴下点の負のピーク値が、液滴を繰り返し滴下することにより増大し、負から正に反転する位置も下流側に移動する。回収液滴の電荷量は正で、滴下量の増加と共に増加した。

(b) 傾斜角度の影響

高分子表面に滴下された液滴の流動速度を滴下点からの距離に対して図 6 に示す。流動速度は、流動する液滴

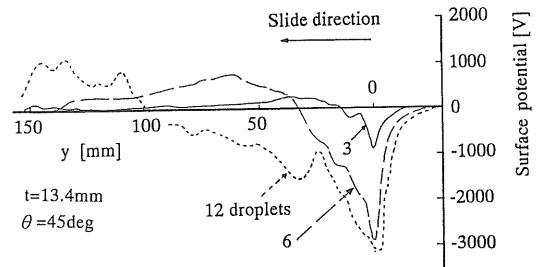


図 5 帯電電位分布の滴下数による変化

Fig. 5 Dependence of surface potential distribution on number of droplets.

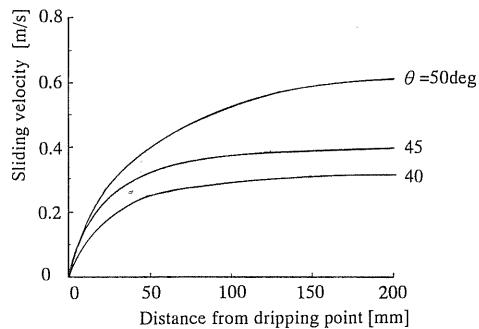


図 6 液滴の流動速度と流動距離の関係

Fig. 6 Relationship between sliding velocity and slide distance of droplets.

を真横からビデオカメラで撮影し、1コマずつ再生させながらフレーム間の移動量を求め、1/30秒で割って算出したものである。液滴は流れ始めてからしばらく加速するものの、流動距離の増加と共に流動速度は一定値に漸近する傾向がある。流動速度は、流動距離 150 mm の点で、傾斜角度 40° で 0.30 m/s , 45° で 0.39 m/s , 50° で 0.58 m/s となり、斜傾角度との間に単純な比例関係はない。なお、傾斜角度が 40° より小さくなると液滴が流れたり流れなかったりした。

接地金属板の傾斜角度を変えた場合の流動路中心線に沿った高分子表面帶電電位分布を図 7 に示す。これらの電位分布は液滴を 6 滴 (0.36 ml) 流動させた後のものである。これより、傾斜角度が大きくなるにつれて滴下点での帶電電位の大きさは小さくなり、帶電電位が負から正に反転する位置も、下流側にずれる傾向がある。

筆者らの研究から、高分子表面の帶電電位は流動速度とともに負に大きくなる結果が得られているが¹⁷、図 7 に示すように、滴下点近傍ではかえって小さくなっている。このことは、滴下点近傍の帶電現象には、液滴が PTFE 表面を流動する際の帶電現象に加えて、落下してきた液滴が PTFE 表面に衝突する瞬間の帶電現象が含

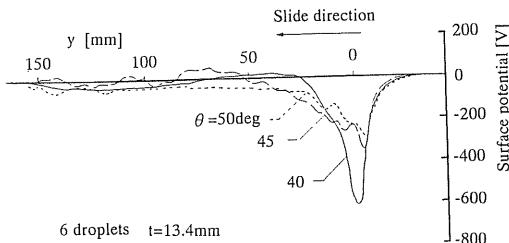


図 7 帯電電位分布に与える傾斜角度の影響

Fig. 7 Dependence of surface potential distribution on inclination of plate.

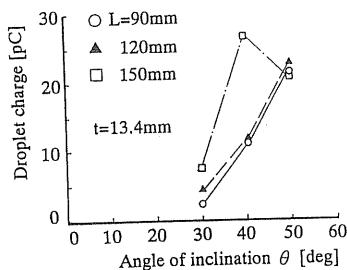


図 8 回収液滴の帶電量と傾斜角度の関係

Fig. 8 Relationship between droplet charge and angle of inclination.

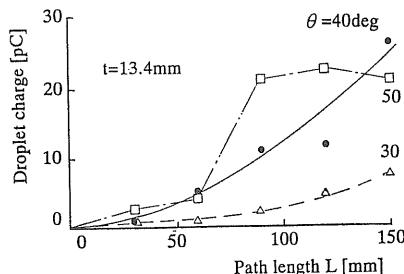


図 9 回収液滴の帶電量と流動距離の関係

Fig. 9 Dependence of droplet charge on path length of slide.

まれていることを示唆している。

傾斜角度を変えて、一滴だけ滴下流動させた場合の回収液滴帶電量を測定した結果を図 8 に示す。回収液滴の帶電量は多少のばらつきはあるものの、傾斜角度の増加にともなって増加する傾向がある。すなわち、流動速度の増加と共に液滴帶電量は増加する。

(c) 流動距離依存性

これまで述べてきたように、高分子表面の帶電電位分布は流動距離によって大きく変化し、滴下点近傍では負であることからも、液滴は流動しながら正の電荷を得ることがわかる。液滴滴下位置を変えながら、回収液滴の電荷量を測定し、流動距離による液滴帶電量の変化を求

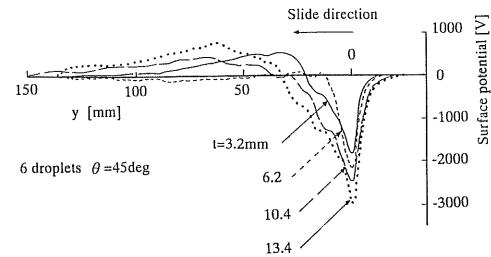


図 10 帯電電位分布の試料厚さ依存性

Fig. 10 Dependence of surface potential distribution on thickness of polymer.

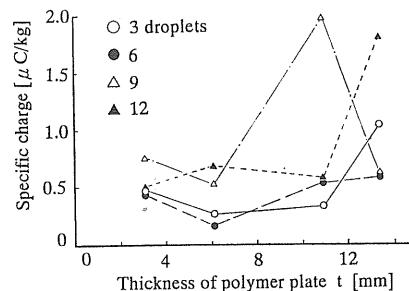


図 11 回収液滴電荷量の試料厚さ依存性

Fig. 11 Dependence of droplet charge on thickness of polymer.
L : 150 mm, θ : 45 deg

めた結果を図 9 に示す。図 7 と図 9 を比較してみると、高分子表面の帶電分布が正に転じた領域においても、回収液滴の電荷量は増加し続けている。

(d) 高分子試料の厚さの影響

図 10 に帶電電位分布の試料厚さに対する違いを、図 11 に回収液滴比電荷量の試料厚さに対する依存性を示す。表面電位は、負のピーク値も、下流側の正の帶電量も試料厚さが厚いほど大きくなる傾向がある。ただし、そのピーク値は厚さに比例してはいない。また、表面帶電電位が負から正に帶電する位置も試料厚さの増加と共に下流側にずれる。回収液滴の比電荷量はばらつきが大きいが、同程度の値に落ち着く。これらの結果から、高分子表面の純水による滴下流動帶電現象は、高分子の厚みの影響を受けることがわかる。

(e) 導電率の影響

これまでの実験では導電率 $30 \mu\text{S}/\text{m} \sim 50 \mu\text{S}/\text{m}$ の範囲のイオン交換水を用いてきたが、ここでは流動帶電現象に与える液滴導電率の影響を調べた。液滴の導電率はイオン交換水に水道水を混合させることによって調製し、さらに大きな導電率の液滴を得る時には中性の塩である NaCl 水溶液を用いた。図 12 に回収液滴電荷量と液滴導電率の関係を示す。図より、回収液滴の帶電量は

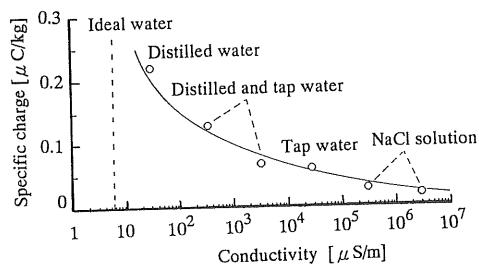


図 12 回収液滴電荷量と液滴導電率の関係

Fig. 12 Relationship between charge amount of collected droplets and conductivity.
 $t: 10.4 \text{ mm}, L: 120 \text{ mm}, \theta: 40 \text{ deg}$,

2 droplets

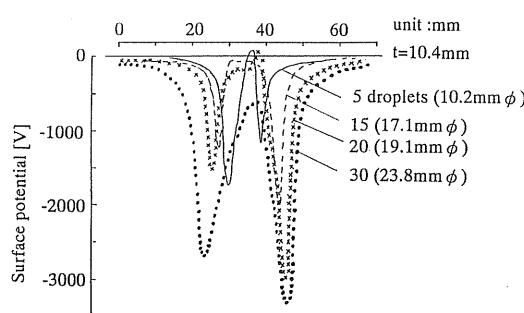


図 13 液滴による接触帶電電位分布

Fig. 13 Surface potential distribution electrified by means of contact.

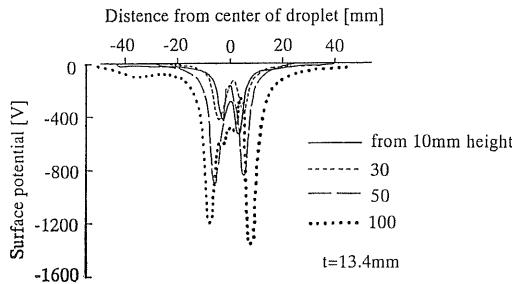


図 14 衝突帶電実験による電位分布

Fig. 14 Surface potential distribution when droplet collides with polymer surface.
Droplet diameter and height: $6.3 \text{ mm} \phi, 2 \text{ mm}$

導電率が低くなると急激に増加している。超純水を得ることが難しかったので、図のプロットから超純水の理論導電率 ($5.5 \mu\text{S}/\text{m}$) に外挿すると、相当大きな導電量になると推定される。

3.2 接触帶電実験

接触による導電特性と衝突帶電現象は、純水と高分子表面との流動による導電現象の基礎となる現象である。

接触帶電の実験方法は、エタノール洗浄で残留電荷を除去し、十分乾燥させた高分子表面に、ピペットからできるだけ静かに一滴純水をのせて接触帶電させた後、吸い取り紙で液滴の水分を除去した。その後、高分子表面の導電電位分布を図 2 の導電電位分布測定装置により測定した。ピペット内の純水は金属線により接地され、また、高分子表面の導電電位による誘導帶電を防ぐためにピペットと高分子表面の間に接地遮蔽板が設置されている。衝突帶電では、ピペットの高さを調節し、液滴の落下高さを変えて、液滴が高分子表面に衝突する力を変化させて実験を行った。導電電位分布の測定方法は接触帶電の場合と同じである。

(a) 静的接触帶電

図 13 に PTFE 表面に液滴を接触させたときの液滴中央を通る測定ラインに沿った導電電位分布を示す。導電電位分布は液滴周縁部で負のピークを持ち、ピーク位置は液滴が PTFE 表面と接している面の円周部に当たっている。滴下数增加とともにピークの大きさは増大し、液滴中央部の導電電位は低く、正になる場合もあった。

(b) 衝突帶電実験

液滴の落下高さを変えて PTFE 表面への衝突帶電による導電電位分布を調べた結果を図 14 に示す。落下高さを高くするにともない、導電電位は大きくなり、導電電位のピークの位置が、落下後の液滴と PTFE 表面の接触面の円周よりも外側にずれるようになる。

高分子表面と液滴が衝突する瞬間をビデオカメラで撮影し、1コマずつ再生しながらテレビ画面を撮影した写真を図 15 に示す。接触帶電実験では、PTFE 上に置かれた後、液滴は静かに表面張力でつり合う形状まで広がって静止するのに対し、衝突実験では、液滴は衝突した瞬間、いったん円盤状に広がり、その後、円盤状になっていた液滴の中心がとがりぎみに盛り上がって、上下に数回振動する。衝突の衝撃で円盤状に変形した液滴と高分子表面の接触面の最大直径は、液滴落下高さが大きくなるほど大きい。この観察結果から、衝突帶電における導電電位のピークは、最初の衝突で円盤状に変形した接触面の円周辺に生じ、衝突の勢いの増加とともに導電電位のピーク値も増加するといえる。

3.3 人工導電液滴実験

流動路下流での導電現象は、電気的中性の液滴によるのではなく、正に導電した液滴による導電現象であることから、液滴滴下時に人工的に液滴を導電させ、導電液滴による PTFE 表面の流動導電現象を調べた。実験方法は、図 1 の装置の誘導導電防止用遮蔽金属板の位置に、液滴が通過できる穴を開けた誘導導電電極を設置し、誘導導電させた液滴を滴下・流動させる。

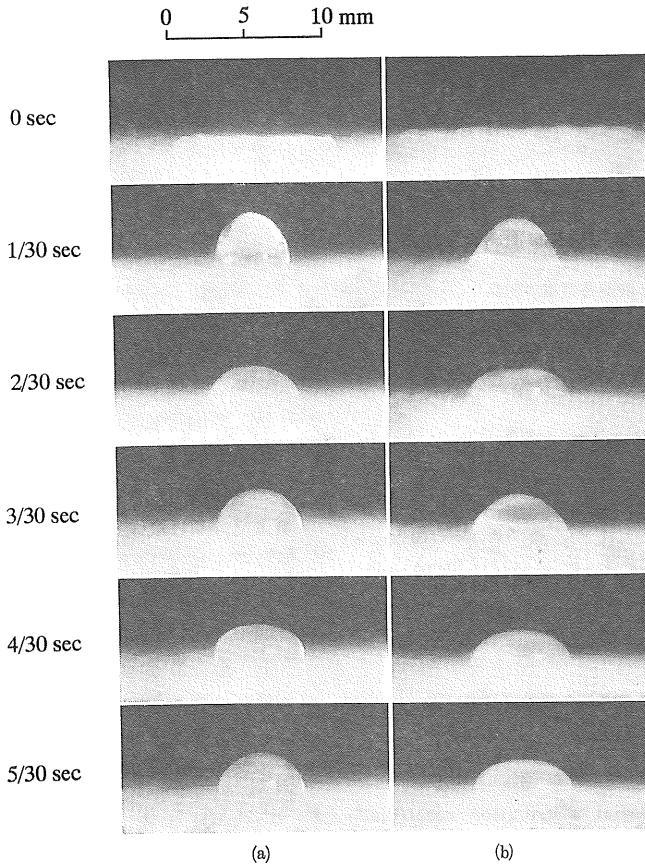


図 15 衝突時の液滴の変形

Fig. 15 Deformation of droplet on polymer surface.

(a) from 30 mm height
 (b) from 70 mm height

帶電液滴を滴下した場合の滴下点の帶電電位は、正に帶電した液滴を滴下した場合には正に、負に帶電した液滴を滴下した場合にはさらに負にピークが大きくなっていた。下流側の帶電電位分布については、液滴帶電量がそれほど大きくななければ、帶電していない液滴による流动帶電の場合と大差はない。

図 16 に、滴下液滴の初期比電荷量と回収液滴の比電荷量の関係を示す。図(a)は流动距離 75 mm, (b)は流动距離 150 mm の時である。比電荷量で表したのは、PTFE 表面に流动液滴の一部が残留することがあり、滴下液滴と回収液滴の量が正確には一致しないことがあつたためである。図(a)では、滴下液滴が負の場合、初期帶電量の増加と共に回収液滴の電荷量は減少する傾向があり、負になることもある。液滴流动距離が長くなると(図(b)), 回収液滴の比電荷量はばらつきが大きく、滴下液滴の初期電荷量やその符号には特に依存してはいないうようである。回収液滴の比電荷量は、その初期電荷量

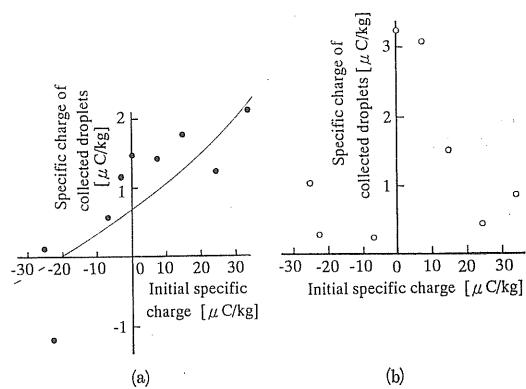


図 16 初期比電荷量と回収液滴比電荷量の関係

Fig. 16 Relationship between collected and initial specific charges.
 $t : 13.4 \text{ mm}, \theta : 45 \text{ deg}$

(a) $L = 75 \text{ mm}$
 (b) $L = 150 \text{ mm}$

によらず帶電していない液滴（初期電荷量 $0 \mu\text{C}/\text{kg}$ ）の回収液滴比電荷量程度の値しか示していない。滴下液滴電荷の符号によらず、おおむね回収液滴は正に帶電している。流動距離を変えて帶電液滴を滴下・流動させた場合、回収液滴の比電荷量は流動距離が 20 mm までの間に流動距離の増加とともに急激に小さくなり、 60 mm を越えるとおおむね正となり、回収液滴比電荷量も帶電していない液滴を滴下した場合とほとんど変わらない結果が得られた。

以上の結果より、中性の液滴を滴下流動させた場合に液滴が得る帶電量に対して、過剰に液滴に与えられた電荷は、流動のはじめの段階で PTFE 表面に残され、最終的には中性液滴の流動帶電による電荷量に落ち着くと思われる。

4. 檢 計

帶電現象とは、2つ以上の物質の間で起こる電荷の分離および移動の結果である。固体/液体界面での流動帶電では、界面において固体表面に特異吸着されるイオンとそのイオンにゆるく束縛される液体中の対イオンの存在により界面電気2重層が形成される。液体が流動すると液体中の対イオンが液体と共に運びざられ、固体表面には特異吸着したイオンが残されて、固体表面は吸着イオンの符号に、液体は対イオンの符号に帶電する。パイプ中を流れる液体による流動帶電現象では、注目点の上流から下流にわたって液体が連続的に流れしており、注目点において、常にフレッシュな液体が入れ替わる。これに対し、本報告の高分子表面を滴下流動する純水液滴による帶電現象では、液滴と高分子表面の接觸点は常に移動し、液体は閉じた系となっており、フレッシュな液体の補充はなされない。さらに、純水の滴下流動帶電現象では、固体/液体界面のほかに液体/気体界面、および液体中のイオン分布を考慮する必要がある。

4.1 滴下・流動帶電現象のモデル

テフロン表面の帶電電位分布は流動方向に大きく変化する。液滴滴下点近傍では大きく負に帶電し、下流側では帶電量が小さくなり最後は正に帶電している。全体としてはテフロン表面は負に帶電している。流動後、回収された液滴は正に帶電している。また、回収液滴の帶電量は液滴の流動距離と共に増加する。液滴を繰り返し滴下すると、高分子表面の帶電電位も回収液滴の帶電量も増加し、帶電電位が負から正に反転する位置は下流側にずれる。

液滴が高分子表面と接觸する時、パイプ中を流れる液体の流動帶電現象の場合と同様に高分子/純水の界面で、高分子表面に純水中のイオンの特異吸着が起こって界面

電気2重層が形成されると仮定する。実験結果から、吸着イオンは負イオンであることがわかる。液滴が流動を始めると、吸着イオンを高分子表面に残し、対イオンである正イオンが過剰な状態で流動することになる。高分子/純水界面での負イオンの吸着は純水が高分子に接すると速やかに起こるため、高分子/純水の接觸面の移動と共に、液滴が通過した高分子表面上は負に帶電し、液滴中の正イオンと負イオンの割合は、徐々に正イオンの方が多くなっていく。すなわち、液滴の流動距離の増加と共に液滴の帶電電荷量は増加する。

純水液滴中の過剰正電荷は、緩和時間 $\tau = \varepsilon/\sigma$ ($\sigma = 30 \mu\text{S}/\text{m}$ の時、 $\tau = 24 \mu\text{s}$) で液滴表面へと拡散し、液滴表面に分布することになる。液滴が帶電し、液滴内の過剰正イオンの量がある量以上になると、界面には負イオンよりも正イオンの量が優勢になって、高分子/純水界面での負イオンの吸着よりも、過剰正電荷の方が高分子表面に捕らえられるようになると考えられる。このモデルにより、流動路の表面電位分布が、滴下点近傍およびそのすぐ下流で負に、さらに下流側になると正に帶電する現象が説明される。

1滴目の液滴の流動による帶電現象では高分子表面の初期電荷は0であるのに対し、2滴目以降の液滴による帶電現象はすでに帶電した高分子表面の流動帶電現象である。繰り返し液滴を流動させたときの帶電電位分布が負から正に反転する位置が下流側にずれる様子を図17に模式的に示す。図(a)のように、1滴目の液滴は初期電荷0の高分子上に滴下され、高分子との接觸により高分子表面を負に、液滴自身は正に帶電する。高分子上を流動する間に、正に帶電した液滴により、下流の高分子表面は若干正に帶電する。図(b)に示すように、2滴目の液滴はすでに負に帶電した高分子表面に滴下され、高分子表面をさらに負に帶電させながら、液滴自身は正に帶電する。しかしながら、高分子表面がすでに負に帶電しているため、液滴の得る電荷量は1滴目よりは少ないと考えられる。2滴目の液滴は1滴目の液滴が帶電させた流動路の上を流下するため、高分子表面に正電荷を残すようになるまでの帶電量を得る位置が1滴目の場合よりも下流側にずれる。このようにして、液滴の滴下を繰り返すと、滴下点から負の帶電領域が下流側に成長して、負から正に反転する位置が下流側にずれる帶電電位分布が得られる。

4.2 人工帶電液滴による滴下・流動帶電実験

上記のモデルでは、液滴が帶電した場合、その過剰電荷量がある程度大きくなると、高分子/純水界面で負イオンより過剰正電荷が高分子表面に捕らえられることを仮定している。人工帶電液滴実験より、滴下点近傍の帶電

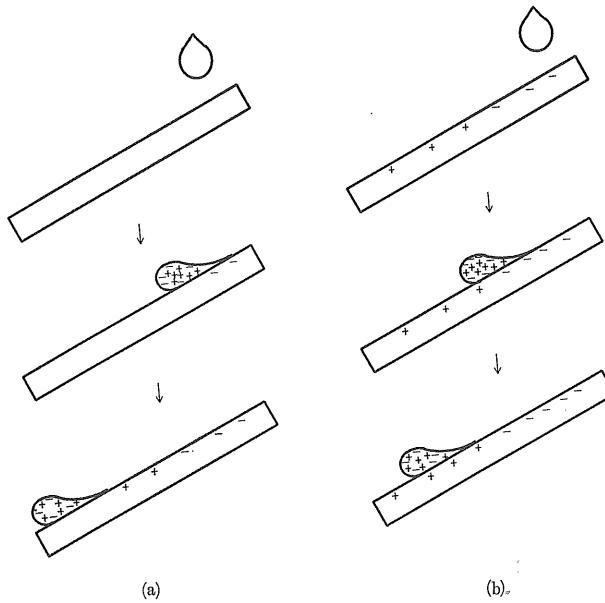


図 17 滴下・流動帶電機構のモデル

Fig. 17 Model for electrification by distilled water droplets sliding on polymer surface.

- (a) electrification by first droplet
- (b) electrification by successive droplet

電位は滴下液滴と同極性に帶電し、下流側の帶電電位分布は帶電していない液滴による流動帶電の場合と同程度である。帶電液滴の初期過剰電荷のほとんどは流動距離 20 mm 以内でテフロン表面に捕らえられている。すなわち、4.1 節のモデルの仮定が正しいことが確認された。下川は帶電した液滴によるテフロン表面の接触帶電で、中性の液滴を接触させた場合と同様の電荷交換が起こると同時に、水滴中の過剰電荷がテフロン表面に移行すると報告しているが、このことも、このモデルの正しさを示すものと考えられる⁹⁾。

4.3 高分子/純水界面

筆者らのこれまでの研究⁷⁾から、テフロン以外の高分子でも、純水の滴下・流動実験において高分子は負に、純水は正に帶電していた。その中でもテフロンは特に際だって帶電する。高分子が負に帶電していることから、純水/高分子表面の界面において高分子表面に吸着するイオンは純水中の負イオンであるはずである。テフロンで帶電量が際だって大きいのは、テフロンの化学的性質によっていると考えられ、分子式を見ると側鎖にフッ素原子が結合しており、高分子表面にもフッ素原子が表出している。フッ素原子の電子親和力は希ガスの He, Ne に続いて大きいことから、テフロン表面は他の高分子材料よりも負イオンを吸着しやすい性質を持つと考えられる。吸着イオンには、純水中の OH⁻ イオン、および

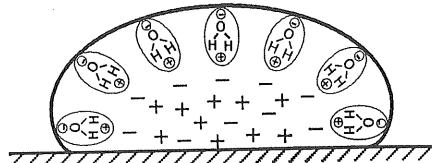


図 18 純水/空気界面における界面電気 2 重層

Fig. 18 Interfacial electrical double layer at distilled water/air interface.

OH⁻ と結合している数個の水分子のグループ、CO₃²⁻、Cl⁻ イオン等が考えられる。

4.4 接触帶電実験

静的接触帶電実験より、高分子表面の帶電電位分布は液滴と高分子表面が接触している円周に沿って帶電電位が負のピークを持ち、中央部の表面電位は小さい。液滴の滴下数を増して液滴の大きさを変えて、負の帶電電位のピークの位置は液滴縁周部とほぼ一致している。

高分子/純水界面での負イオンの特異吸着による界面電気 2 重層の形成だけでは、接触帶電実験の帶電電位分布を説明できない。界面電気 2 重層の形成は高分子/純水の接触面全体で起きるはずであり、その場合、帶電電位分布は液滴が接触していた面全般に渡って負となるはずである。

純水/空気界面では、図 18 のように水分子の酸素原子

が空気の側を向いて配列し、水分子の中で電子親和力の差により酸素原子が負に水素原子が正になる電子のかたよりがあるために、液滴界面に負イオンが固定され、その内側に対イオンが緩く束縛された界面電気2重層を形成している¹¹。それゆえ、ピペットから滴下された液滴は外側に負イオンをもった状態で高分子に接触する。高分子/純水界面では、正イオンよりも負イオンを吸着しやすい性質を持つことはすでに述べた。

接触帶電実験の帶電電位分布の負のピークは液滴と高分子表面の接触面の円周に対応しているが、この部分は高分子/純水/空気の接点である。実験結果から、この部分が純水/高分子界面より帶電しやすいと考えられる。

純水液滴と高分子を接触させたときの下川の帶電実験では¹⁰、液滴接触面の全体にわたって負の帶電電位を得ているが、筆者らの接触帶電実験では、液滴中央部の帶電電位が低くなっている。下川の実験と同様な方法で行っても、我々の実験では液滴中央部の電位が低くなる傾向は変わらなかった。

4.5 衝突帶電実験

液滴が高分子表面に衝突する瞬間の観察結果より、液滴は衝突時にいったん円盤状になって広がっており、衝突の勢いが大きいほど衝突時の液滴の変形は大きく、円盤状になった時の液滴の半径は大きくなる。負のピークの位置は衝突の衝撃で変形した液滴と高分子表面が接触した最大の面の円周に相当するものと考えられる。すなわち接触帶電の場合と同様に、負イオンの高分子表面への吸着が高分子/純水/空気の接点で起こっているとすれば、落下高さが高くなるにつれて帶電分布の負のピークの位置が静止した液滴の半径より外側にずれる現象が説明される。表面で変形・運動した後、静止した液滴の高分子/純水界面での残留電荷が少ないので、本質的に少ないのか、あるいは水滴を吸い取る際に吸着負電荷の付近に正電荷が残留し、見かけ上少ないのかはまだわからない。落下高さの増加に伴う帶電電位ピークの増大については、液滴の量を変えた接触帶電実験で接触面積が大きくなると帶電電位も増加するという報告もある¹⁰。しかし、我々の実験では同一液滴量であり、その液滴は高分子と衝突した瞬間に大きく変形して広がるが、すぐに静的接触帶電実験の場合と同程度の大きさに落ち着く。これより、帶電電位の増加が瞬時的な接触面積の増加によるものなのか、衝突時のエネルギーに関係しているものなのかは、さらに検討が必要である。

4.6 傾斜面での衝突

滴下点では液滴はおよそ 30 mm の高さから落下している。高分子板の傾斜角度を大きくすると滴下点の負のピーク値が小さくなるが、これは、傾斜角度を大きくす

ると液滴衝突時に液滴が受ける衝撃が小さくなるためと考えられる。滴下点近傍の帶電電位分布のピークが減少しているため、液滴が滴下点で得る正電荷量も傾斜角度の増加と共に減少している。4.1 節で提案した滴下・流動帶電現象のモデルで、高分子表面を流動する液滴の過剰正電荷により高分子表面が正に帶電し始める液滴帶電電荷量のしきい値があることを示唆した。傾斜角度が増すとともに帶電電位の反転位置も下流側にずれるのは、このしきい値まで液滴が帶電するのに要する流動距離の増加により説明される。回収液滴の帶電量が傾斜角度と共に増加する傾向は、液滴の流動速度の増加と関係があると考えられる。なお、流動する液滴の形状は尾の部分が長く伸びた形となっており、流動速度の増加と共に尾の長さは長くなる。

4.7 高分子試料の厚さの影響

本実験で用いた表面電位計はフィードバック型の表面電位計であるため、電位計を接地電位とみる必要はなく、電荷による電束はすべて高分子に向かうと考えてよい。高分子試料の厚さを t 、比誘電率を ϵ_p 、真空の誘電率を ϵ_0 とすると、表面電位 V と表面電荷密度 σ の関係は、

$$\sigma = \epsilon_p \epsilon_0 V / t \quad (1)$$

で表され、等しい表面電荷密度が高分子表面におかれた場合、その高分子の表面電位は厚さに比例するはずである。実験結果では、帶電電位の大きさは厚さと共に増加するものの、比例はせず、試料厚さが厚いほど、表面電荷密度は小さいことがわかった。また、回収液滴の比電荷量はばらつきが大きく、明らかな依存性は得られなかつた。もし回収液滴の帶電量に厚さが影響しないとすれば、高分子表面の帶電電位分布を積分した値も厚さには影響されることになる。

帶電電位が負から正に反転する位置が厚い試料の方が下流側となるのは、帶電した液滴が高分子表面に帶電電荷を残す帶電量まで過剰電荷を得るのに要する流動距離が長くなるからに他ならない。

高分子表面の電荷 q に働く電気的な力 F は、高分子/接地金属板の境界に対する鏡像電荷との間の引力で、高分子の比誘電率を ϵ_p (テフロンでは $\epsilon_p=2$) とすると、

$$F = -q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_p(2t)^2 \quad (2)$$

で表される。高分子表面の電荷に働く力は t が小さいほど大きいので、液滴が通過する際、純水中の高分子/純水界面にあるイオンを引き付ける力は大きく、それだけ液滴の流れとともに流れ去らずに高分子上に残留する電荷が、正であれ負であれ多くなるものと考えられる。すなわち、試料厚さが厚いほど表面電荷密度が小さくなるのは高分子表面と接地金属板との距離が大きく、接地金属板に誘起される鏡像電荷との間の電気力が減少するため

といえる。

4.8 導電率の影響

滴下・流動帶電実験では、導電率が小さくなるとテフロン全体の帶電量も液滴帶電量も著しく増加する。滴下した液滴中に含まれるイオン種が異なっているものの、液滴の帶電量と導電率の関係は1つの曲線上にあるよう見える。回収液滴帶電量の導電率依存性から、超純水の理論導電率(5.5 μS/m)に外挿すると、超純水では相当大きな流動帶電が見込まれる。

導電率 κ は、

$$\kappa = (n_+ \mu_+ + n_- \mu_-) e \quad (3)$$

で表される。ここで、 n_+ , n_- はそれぞれ正および負イオンの電荷密度、 μ_+ , μ_- は正および負イオンの移動度、 e は素電荷量である。すなわち、導電率が小さいとは、イオン密度が小さいか移動度が小さいかのどちらかである。純水、超純水では不純物イオンの含有量は極めて少ないと考えられるので、導電率に寄与するイオンは、 H^+ イオンと OH^- イオンと考えて良いであろう。したがって、純水の滴下・流動帶電で高分子表面に吸着される負イオンは、 OH^- イオンもしくは OH^- イオンと結合した数個の水分子である可能性が強い。水道水、NaCl 水溶液はもとより、イオン交換水中の不純物イオンの存在は、かえって OH^- イオンおよび OH^- イオンと結合した数個の水分子が高分子表面に吸着するのを阻止しているものと考えられる。

5. む す び

検討で述べたように液滴/空気界面には負イオンが吸着されており、それがテフロン表面と接触するとテフロンに負イオンが吸着され、液滴は正に帯電する。液滴がある程度以上正の過剰電荷を得ると、流動する液滴と高

分子表面との界面で、通常の中性の液滴による電荷交換と同時に、正の過剰電荷の高分子表面への移行が起こる、この帶電モデルにより実験結果をうまく説明することができる。

流動帶電は、液滴の流動速度が速いほど、導電率が小さいほど大きかった。さらに、高分子の厚さが薄いほど表面電荷密度は大きい傾向があり、高分子表面上の電荷と接地金属板による鏡像電荷との間の力が、流動帶電現象にも影響を与えていると言える。

今後、さらに液滴の運動と高分子表面の接触面および帶電の関係を詳しく調べる必要がある。また、高分子表面の初期状態、すなわち、実験開始前の表面電荷を除去する方法が滴下流動帶電に与える影響を明らかにし、試料液体中のイオン種によって帶電現象が影響を受けるかどうか、滴下流動帶電の帶電量を導電率だけで整理できるかどうかを確認して、帶電に主に寄与しているイオン種の特定を行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) 静電気学会編：静電気ハンドブック，pp. 101-116，オーム社 (1981)
- 2) 浅野和俊：静電気学会誌，2 (1978) 150
- 3) 梅津 勇、浅野和俊：静電気学会誌，7 (1983) 264
- 4) 浅野和俊：電学論 D, 108 (1988) 362
- 5) J.A. Cross : *Electrostatics*, p. 383, Adam Higer, Bristol (1987)
- 6) 黒神宏明、藤林宏一、村崎憲雄、松井 満：静電気学会講演論文集, p. 261 (1984); 布村邦弘、藤林宏一、松井 満、飯塚正明、村崎憲雄 : ibid., p. 1 (1988)
- 7) 八塚京子、浅野和俊：静電気学会講演論文集, p. 345 (1990)
- 8) 八塚京子、水野幸夫、東山禎夫、浅野和俊：静電気学会講演論文集, p. 359 (1991)
- 9) 下川博文：静電気学会講演論文集, p. 351 (1991)
- 10) 下川博文：静電気学会講演論文集, p. 349 (1990)