J. Inst. Electrostat. Jpn.

<u>論____文</u>

超撥水表面と帯電水滴衝突時における微小水滴の発生機構

堀江 史人*, 下川 博文*.1

(2019年3月4日受付;2019年5月28日受理)

Generation Mechanism of Tiny Water Droplets at the Time of Collision of Charged Water Droplets with Super Water Repellent Surface Fumito HORIE^{*} and Hirofumi SHIMOKAWA^{*,1}

(Received March 4, 2019; Accepted May 28, 2019)

In this study, the behavior of water droplets was photographed using a high-speed camera. Water droplets may bounce completely on the super water repellent surface, and tiny droplets may be generated. The formation of tiny droplets are known to be related to Coulomb repulsion and surface tension of water, but the details of the formation mechanism is unknown. However, by increasing the charge amount of water droplets, it is found a mechanism of tiny droplet generation. It turns out that it is related to the Rayleigh limit. The Rayleigh limit is a phenomenon in which tiny droplets are ejected when the charge density of the water droplets increases and charge to mass ratio reaches the Rayleigh limit because the charge of the water droplets floating in the air does not loss of charge during evaporation. The Rayleigh limit is the maximum value that determines the amount of water droplet charge determined by the balance between surface tension and Coulomb repulsion. The water droplet reaches the Rayleigh limit, among which the high charge density portion is ejected as tiny water droplets.

1. はじめに

超撥水表面は通常,撥水剤を用いて実現しているが, その中でフッ素系撥水剤では表面は負に,シリカ系撥水 剤では正に帯電しやすい^{1,2)}.超撥水は接触角150°以上 のものを指すが,自然界には170°を超えるものも存在 する³⁾.超撥水表面上空から水滴を滴下すると,水が少 しも残らない状態で水滴が完全にバウンドする.その際, 「目視では確認できないほど直径が小さく噴出スピード が非常に速い微小水滴(直径:0.15 mm 以下)が発生す る場合」と「バウンド後の水滴が伸び2つにちぎれるよ うに分裂し小水滴(直径:2 mm 程度)が発生する場合^{4,5)}」 の2種類に分類される.微小な水滴が2粒以上噴出した 場合,先頭の微小水滴が一番速く最後尾は遅くなる傾向 が見られる⁶⁾.この分裂現象はクーロン反発力と水の表 面張力が関係することがわかっているが,微小水滴の発 生機構の詳細は不明である.

半導体の製造過程の初期段階でシリコンウェハの表面 を水で洗浄する工程があるが,電荷を含んだ微小水滴が 噴出し周囲の機器に付着することで,不具合が生じる可 能性があり,微小水滴の発生を防ぐ必要があると考えて

キーワード:超撥水表面, 微小水滴, レイリーリミット, ガラコ, SiO₂

* 神奈川工科大学

(〒243-0292 神奈川県厚木市下荻野 1030)

Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimo-ogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0292, Japan

¹ shimo@ele.kanagawa-it.ac.jp

いる. そのため、まずは微小水滴の発生機構を明らかに することが重要である. 微小水滴の発生機構の詳細を明 らかにするためには分裂現象をハイスピードカメラで撮 影し、静止画で画像測定する必要がある.

分裂現象の1つとしてレイリーリミットが関係するも のがある⁷.水滴が持つことができる電荷量の最大値を レイリーリミットというが、レイリーリミットに達した 水滴は微小水滴を放出する.空気中に浮遊している水滴 の水分のみが蒸発すると電荷密度が高まり、ある限界値 に達すると、クーロン反発力と表面張力が同程度になり、 その水滴の中でも特に電荷密度が高い部分を微小水滴と して噴出して安定する⁶¹⁰.このとき噴出する微小水滴 の電荷量は母水滴の約4分の1であるといわれている⁷⁷. また帯電した水滴は蒸発に伴い随時、水滴が持つことが できる電荷量の最大値に達すると微小水滴を噴出し続け る現象が起こる⁴⁰.これは帯電水滴が空気中への電荷の 放出源であることを示している.また液滴が持つ電荷量 は蒸発によって変化しないことがわかっている⁷⁷.

本報告では、水滴の帯電量が微小水滴の発生に及ぼす 要因について報告する. さらに、いままでの実験結果と そこから得られた考察から新しい実験をした結果、微小 水滴の発生メカニズムの1つが明らかになったので、そ れについて述べる.

2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す. 滴下させる液体は 抵抗率が約1 MΩ・cm である蒸留水を用いた. なお微小



図1 実験装置概略図

Fig.1 Schematic of experimental equipment.

水滴発生の水の抵抗率依存性は今後の課題である. 蒸留 水の入ったタンクに取り付けたノズルは 21G(外径 0.8 mm, 内径 0.5 mm)の注射針で先端を直角にカットした ものである.この注射針から滴下される水滴径は約3 mmである. そのノズルの先端から約5mmの位置に水 滴が充分通過できるように13 mmの穴をあけた誘導電 極を設置した. Fig.1 の誘導電極 - ノズル間に直流高圧 電源(GLASSMAN 社製 SERIES EL)を接続し電圧を印 加し、帯電した水滴を滴下させた、ファラデーケージ法 ") を用いて、水滴が試料表面に衝突した時に噴出した微小 水滴を吸引式ファラデーケージでとらえ, バウンド後に 下に落ちていく水滴をファラデーケージに落とし、電荷 量を測定した.このファラデーケージ法を用いることで 正確に水滴の電荷量を測ることができる。配置場所とし て吸引式ファラデーケージの下端と試料表面の右端を合 わせて 42 mm 離した位置に、ファラデーケージの上端 と試料表面の右端を合わせ超撥水表面でバウンドした水 滴が入る位置に設置した. またノズル先端から試料表面 の距離を2~7 cm で変化させて実験を行った. 試料は 20°傾けてある.

今回使用した試料は, 撥水剤としてシリカ系撥水剤で あるソフト 99社製ガラコミラーコート ZERO (以下ガ ラコとする)を使用した. ガラコの塗布量としてはスプ レーを1回吹きかけた後、埃が入らない環境で24時間 以上乾燥させる.スプレー式の撥水剤で均一に塗布する ことができ、表面に無数の凹凸を作る. その表面に水滴 を置いたときの接触角は約160°を示す。撥水剤を塗布 する物体表面として 30×30 mm, 厚さ1 mm のアクリル 板 (PMMA) と 50×50 mm, 厚さ3 mm のテフロン板 (PTFE)を用いた.上記の2つの表面にガラコを塗布し たものを真鍮板に貼り付け、試料表面として本実験に用 いた.なお水滴の観測にはハイスピードカメラ (Photron



図2 水滴がバウンドする様子

Fig.2 Water droplets bouncing.

社製 FASTCAM SA3)を用いて撮影した.撮影条件とし て撮影速度 6000 fps, シャッター速度 1/20000 sec である. なお、この条件のとき測定できる水滴径の範囲は 15mm までである.また、Fig.2に水滴を滴下させた際に超撥 水表面で水滴がバウンドし分裂する様子を示す. (a) 水滴が表面に接触する直前、(b)水滴が超撥水表面に 衝突し最大につぶれた瞬間, (c) 滴下した水滴がバウ ンドし表面から離れる瞬間である. Fig.2-(c)の後,水滴 は2つに分裂する.

結果及び検討

3.1 水滴を±70 pCに帯電させた場合

落下距離は 2 cm で水滴を +70 pC に帯電させ, 超撥水 表面(アクリル板にガラコを塗布した試料)に1~10滴 目まで連続で滴下した時に母水滴から噴出した小水滴の 電荷量の結果を Fig.3 に示す. なおプロットが無い部分 は小水滴が発生しなかった、または吸引式ファラデーケ ージでうまく吸い込めなかった部分である.誘導電極に -1 kV 程度の電圧を印加すれば、水滴を約+70 pC に帯電 させるのは容易である.このとき発生した小水滴(直径 1.6 mm) は目視で確認できるほどのサイズであり、尚 且つ噴出スピードも今までに観測された微小水滴は2.0 m/s 以上であるのに対し、今回発生した小水滴は 0.6 m/s と遅い結果となった.

さらに水滴を-70 pC に帯電させ、超撥水表面(アク リル板にガラコを塗布した試料)に1~10滴目まで滴下 した時に母水滴から噴出した微小水滴の電荷量の結果を Fig.4 に示す. これは Fig.3 と同様に測定を行ったもので ある.誘導電極に+1 kV 程度の電圧を印加すれば、水滴 を-70 pC に帯電させることができる. 今回も Fig.3 と同 様に小水滴の電荷量は最小で約-8 pC である. こちらも 帯電量が+70 pCと同様に発生した小水滴は従来,観測 されている微小水滴の特徴とは違い液滴径は 1.6 mm で 噴出スピードも 0.5 m/s と遅いものであった.

3.2 水滴の帯電量と微小水滴の発生

3.1節で示した結果から滴下水滴の帯電量が ± 70 pC

図 7



帯電量が+70 pC の場合に発生した小水滴の電荷量 図3 Comparison in charged at +70 pC for Glaco. Fig.3



図4 帯電量が-70 pC の場合に発生した小水滴の電荷量 Fig.4 Comparison in charged at -70 pC for Glaco.



0.6ms

アクリル板にガラコを塗布した時に発生した微小水滴 図 5 $(-4.3 \, \text{kV})$

Fig.5 Generation of tiny droplets when applying Glaco on acrylic board (-4.3 kV).

と少なく,発生している小水滴の電荷量も大きくない. 水滴の帯電量を非常に多くすることで、電荷密度が高い 部分を噴出し安定する可能性があると考えられる. 従来 は誘導電極に±1kV程度の電圧を印加していたため、 印加電圧の絶対値を上げた.印加電圧が±4.3kVを超え たところで、滴下針から滴下されていた水滴が霧化し滴 下されなくなったため、印加電圧は 0~±4.3 kV とした. また水滴の落下距離は 2~7 cm である. 落下距離 6.2 cm で印加電圧-4.3 kV で発生した微小水滴の様子を Fig.5 に示す. また落下距離と印加電圧ごとの微小水滴の発生



- 図6 落下距離ごとの印加電圧による微小水滴の発生確率 (アクリル板 – ガラコ)
- Probability of generation of tiny droplets by applied voltage Fig.6 for each falling distance (Acrylic board-Glaco).



アクリル板にガラコを塗布した時に発生した微小水滴

(+4.3 kV)Fig.7 Generation of tiny droplets when applying Glaco on acrylic board (+4.3 kV).

確率を Fig.6 に示す. なお, この実験の試行回数は 7回 で微小水滴の発生回数はその平均を取ったものである. 落下距離 2cm では水滴が無帯電,もしくは帯電量が少 ない部分で微小水滴が発生しやすい傾向を得ることがで きた. 落下距離が 3~7 cm では印加電圧が -4~-4.3 kV と+4~+4.3 kV で微小水滴の発生が確認されている. こ の結果より基本的には水滴の帯電量が多くなるほど、微 小水滴が発生しやすくなる結果が得られた. プロットが ない部分は、微小水滴が発生しなかったときである。例 えば、印加電圧 +2 kV ではどの落下距離においても微小 水滴が発生しなかったということで、印加電圧 +1 kV で は落下距離 2 cm の場合のみ微小水滴が発生したことを 表したものである. 落下距離 6.2 cm では ± 4.3 kV 印加 時に同程度の確率で微小水滴が発生していることから, 微小水滴の発生要因を考えるにあたり, 落下距離 6.2 cm の時に着目した. Fig.5 に -4.3 kV, Fig.7 に +4.3 kV 印加 時に発生した微小水滴を示す.水滴がバウンド後,微小 水滴が母水滴から噴出している. Fig.5 では1粒だが, Fig.7 では2粒の微小水滴を確認することができる. こ の現象についてのメカニズムに関しては、次の3.3節で 述べる. このとき電界による重力方向への力が加わった ことにより水滴が分裂した場合、様々な方向に分裂した

水滴が飛んでいくことから, Fig.7 のように一方向に飛んでいっていることは静電気的な分離以外の力による影響がないことを示している.

3.3 微小水滴の発生メカニズム

Fig.5 と Fig.7 に示した微小水滴の発生要因は、レイリーリミットに達した水滴から噴出したものではないかと考えた.レイリーリミットとは水の表面張力とクーロン反発力のバランスによって、水滴が持つことができる電荷量の最大値が決まることである.以下の(1)式に水の表面張力 *T* [N/m]と水滴半径 *a* [m]を代入することによって電荷量の最大値 *q* [C] が求められる⁷.

 $q = 8\pi \sqrt{\varepsilon_0 T a^3} \tag{1}$

Fig.1の誘導電極への負の印加電圧を上げていくと水 滴の直径が小さくなる様子をFig.8に示す.正電圧を印 加した時も同じように水滴の直径が変化していく.印加 電圧 0 kV では水滴の直径は約 3 mm であるのに対し, 印加電圧 -4.3 kV では,およそ半分の直径 1.5 mm 程度と なっている.(1)式より q は a ½ に比例するので,直径 が減少すると自ずとその半径も小さくなるため,印加電 圧を上げるほどレイリーリミットの値は小さくなること がわかる.この際,水滴が小さくなる原因は,水滴にか かる重力と表面張力は一定であるのに対し,印加電圧を 上げていくと電界による力が重力にプラスされて作用 し、ノズルから早く滴下されるためである.

実際に水滴直径から算出した半径を(1)式に代入した 時の値(レイリーリミット)と,水滴の電荷量(絶対値) の実測値の比較したものを Fig.9 に示す. なお電荷量は 帯電水滴をファラデーケージ内に直接落とし、測定した ものである。印加電圧0kVではレイリーリミットと実 測値との差は 1.2 nC ほどあるが, ±4.3 kV では 2 つは ほぼ重なりレイリーリミットに達していることがわか る. Fig.9 より, ± 4.3 kV 印加時に発生した微小水滴は レイリーリミットの理論値と実測値が一致したところで 噴出したものであることから、レイリーリミットに達し た滴下水滴から噴出したものである. 文献などにもレイ リーリミットによる微小水滴の噴出の画像の報告例がな いことから, Fig.5 と Fig.7 はその瞬間の撮影に初めて成 功したものといえる、今回はレイリーリミットに達した 水滴が超撥水表面に衝突する直前までは表面張力とクー ロン反発力のバランスを保っているが、そのバランスが 超撥水表面に衝突した刺激で崩れ電荷密度の高い部分を 噴出したと考えている. レイリーリミットとは水滴の帯 電量の限界値を示し、本来はレイリーリミットに達した 水滴が空気中に浮遊しているとき微小水滴が噴出される



図8 印加電圧による水滴の直径の変化

Fig.8 Changes in diameter of droplets of water droplets depending on applied voltage.



Fig.9 Reachability of Rayleigh Limit.

現象である.今までは空気中に浮遊する水滴から分裂す るのが多くの報告例だったが表面張力とクーロン反発力 のバランスによって分裂が起こるため,空気中に浮遊し ているか否かは関係なく,レイリーリミットによる分裂 が起こることを示唆している.

3.4 微小水滴の速度変化(アクリル板-ガラコ)

Fig.7 で発生した微小水滴 2粒の速度変化を Fig.10 に 示す.以前に観測された微小水滴は1粒目が一番速く, 最後尾になるほど遅くなる傾向が得られている.今回, 発生した微小水滴もそのような傾向を得ることができ た.微小水滴の平均速度として1粒目が 4.18 m/s, 2粒 目が 3.34 m/s となり 2粒目の方が遅い結果となった.ま た1粒目の微小水滴の速度について,発生から1 ms ま で加速と減速を繰り返しているように見える.しかし, これはハイスピードカメラと対応している解析ソフト PFV においてクリックで 1/6000 s で微小水滴が進んだ距 離を測定し,そこから速度を算出しているため,その際 に発生した誤差である.そのため,本論文では微小水滴 が発生してから 2.5 ms までの平均速度として微小水滴 の速度を示している.



図 10 アクリル板-ガラコの表面に +4.3kV 印加時に噴出し た微小水滴の速度変化

Fig.10 Velocity of tiny droplet at +4.3kV application when applying Glaco on acrylic board.

3.5 テフロン板-ガラコでの微小水滴の発生確率

Fig.11 にテフロン板 – ガラコ表面に印加電圧ごとの帯 電水滴を滴下した際の微小水滴の発生確率を示す.アク リル板 – ガラコの時と比べ,落下距離 2~3 cm では印加 電圧が低いほど微小水滴が発生するなど,確率にバラつ きがあるものの,落下距離 6 cm では同程度の確率で微 小水滴の発生が確認された.また落下距離 6.2 cm では 発生確率に開きはあるものの,±4.3 kV どちらでも微小 水滴が発生している.

Fig.6 と Fig.11 より, 微小水滴は落下距離 6 cm 付近で, 尚且つ印加電圧が± 4.3 kV の時に同程度の確率で発生 しやすい傾向が得られた.また Fig.5 や Fig.7 と比較で きるように, Fig.12 にテフロン板での微小水滴の発生の 様子を示す.今回は6粒発生している.アクリル板の時 に比べ, 微小水滴の噴出数が多くなっているが, 超撥水 表面 (テフロン板 – ガラコ) に滴下される前の電荷量は Fig.9 に示す通り, -4.3 kV 印加時と変わらないため, 今 回もレイリーリミットによる微小水滴の噴出だと考えら れる.また Fig.13 に 6粒の微小水滴の1,2,6粒目の速 度変化を示す.発生した微小水滴の平均の速度は1粒目 が 3.92 m/s,2粒目が 3.05 m/s,6粒目が 2.17 m/s である. これも微小水滴の特徴である1粒目が一番速く,2粒目 以降は徐々に速度の遅い微小水滴になっていくという傾 向を得ることができた.

例えば、Fig.6の落下距離3 cm や Fig.11の落下距離5 cm 時のプロットより片方の電圧極性でのみ微小水滴の発生が見られるのは超撥水表面がアクリル板にガラコを塗布したもののどちらでも確認された.しかし落下距離6 cm 付近では,どちらの超撥水表面においても極性にかかわらず微小水滴の発生が確認された.

Fig.6の落下距離 2 cm の時, Fig.11の落下距離 2 cm と



- 図 11 落下距離ごとの印加電圧による微小水滴の発生確率 (テフロン板 – ガラコ)
- Fig.11 Probability of generation of tiny droplets by applied voltage for each falling distance (Teflon board-Glaco).



図 12 テフロン板にガラコを塗布した時に発生した微小水 滴(-4.3 kV)

Fig.12 Generation of tiny droplets when applying Glaco on teflon board $\,$ (-4.3 kV).



図 13 テフロン板―ガラコの表面に -4.3 kV 印加時に噴出し た微小水滴の速度変化

Fig.13 Velocity of tiny droplet at -4.3 kV application when applying Glaco on teflon board.

3 cm の時, 滴下水滴がレイリーリミットの値と比べ1.2 nC という大きな差があるにもかかわらず, 微小水滴が 70%以上の高い確率で発生している. このように粘性の ある液体が衝突により微小粒径の液滴が分離する現象が ある. 本論文で論じている微小水滴の発生とはメカニズ ムが異なるものの,現象は同じであり,結果から区別す ることができないため,この現象に関しての詳細は不明 である. この現象に関して詳細は不明であるが,本論文 では帯電水滴にのみ着目しているので,今後の検討課題 とする.

175 (41)

3.6 微小水滴の発生確率と噴出数の違い

試料表面がアクリル板-ガラコとテフロン板-ガラコ の場合で、微小水滴の発生確率や噴出数に違いが生じた が、このときどちらの表面の場合も滴下水滴と接触して いるのはガラコである。微小水滴の発生確率や噴出数に 違いが生じた原因としては Fig.14 に示すように試料表面 のマイナスへの帯電のしやすさが影響を及ぼしているの ではないかと考えられる.アクリルよりもテフロンの方 が負に帯電しやすい性質を持っており、本実験では滴下 水滴はアクリルやテフロンとは接触せず、ガラコのみと 接触しているにもかかわらず帯電の差が生じた.その原 因として撥水剤中の SiO₂ (二酸化ケイ素)が水滴との接 触によって負に帯電し表面との電荷交換を仲介したため であると考えられ、物体表面の負への帯電のしやすさが 微小水滴の発生確率や噴出数に影響を及ぼした可能性が ある.



図 14 水滴を 10 粒連続滴下させた時の表面電位変化 Fig.14 Surface potential change when 10 water droplets are continuously dropped.

4. まとめ

帯電水滴から微小水滴が発生する要因を検討した結 果,以下のことが示された。

- (1) Fig.5, Fig.7, Fig.12 に示した微小水滴の噴出の瞬間 は、レイリーリミットに達した滴下水滴が超撥水表 面に衝突した刺激で、水滴内でも特に電荷密度の高 い部分を微小水滴として噴出したものであると考え られるが、微小水滴の噴出数は様々である。
- (2) 微小水滴が発生した場合1粒目が一番速く、2粒目 以降は徐々に速度の遅い微小水滴になっていく.
- (3) 基本的には印加電圧を高めるほど、微小水滴が発生 しやすくなる傾向を得ることができたが、Fig.6 と

Fig.11 に示すように落下距離 2~3 cm では印加電圧 が低いほど発生している。印加電圧の低下により水 滴の水量が増加するため、微小水滴が発生したと考 えられる。

5. 展望

今後はアクリル板-ガラコ,テフロン板-ガラコどち らも落下距離が2 cmの時に印加電圧が低いほど微小水 滴が発生していることから,落下距離2 cmの時を中心 に微小水滴の発生要因を調べる.

謝辞

本論文は二見氏,渡邊氏,米山氏,和田氏の実験結果 をもとに,さらに実験を重ね得られた結果から作成した ものであり,この場を借りて諸先輩方に感謝申し上げる.

参考文献

- 二見悠介,下川博文:電荷を持った水滴落下時の表面帯
 電(第二報).静電気学会講演論文集, p.1 (2015)
- 2) 二見悠介, 下川博文:帯電水滴を滴下した時の超撥水面 の帯電と分裂.静電気学会講演論文集, p.31 (2014)
- 3) 辻井 薫:超撥水と超親水-その仕組みと応用-, p.26, 米田出版
- 二見悠介,下川博文:電荷を持った水滴落下時の表面帯
 電. 2015年度静電気学会春季講演会論文集, p.1
- 5) 二見悠介,下川博文:帯電水滴と超撥水面の電荷交換. 2016年度静電気学会春季講演会論文集, p.39
- 6)下川博文,山中祐輔:テフロン上に滴下する水滴の挙動, 平成 22年電気学会全国大会, p.79
- ADRIAN G. BAILEY : Electrostatic Spraying of Liquids, RESEARCH STUDIES PRESS LTD., pp. 46-47 (1987)
- 下川博文,山中祐輔:テフロン上に滴下する水滴の分裂 と帯電.静電気学会講演論文集, p.251, (2010)
- 下川博文,渡邊達也:超撥水表面上に滴下する水滴の分裂と帯電.静電気学会講演論文集,p.279 (2011)
- 下川博文,米山健:超撥水表面の分裂と帯電の初期過程.
 静電気学会講演論文集,p.15 (2012)
- 11)静電気学会編:静電気ハンドブック,オーム社, p.417 (1998)