

## ゼータ電位による金属板の表面評価技術

近年、固体における表面・界面の分析は種々の機能性付与の観点から重要性を増している。その分析手法として、たとえば、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)による表面形態観察およびX線光電子分光法(XPS)や赤外全反射法(ATR)などの分光学的手法による構造解析はよく知られている。また、溶液中(特に水溶液中)における固体表面の評価に関してはゼータ電位がよく利用される。

ゼータ電位は溶液中のコロイド粒子や固体表面の帯電状態をあらわす値である。従来、ゼータ電位は第1表に示すように、主にコロイド分散液の分散・凝集性などの評価に応用されているが、金属板のような固体表面へのイオンの吸着性評価への応用も試みられてきている。

金属板の場合、金属表面には自然酸化皮膜が形成されているが、その酸化皮膜は理想的な酸化物あるいは水酸化物であるとはかぎらないため、溶液中の金属板の帯電状態を定量化するには、実際の金属板をもちいた測定が求められていた。しかし、導電性を有する板状試料のゼータ電位測定は、これまで不可能であり、報告例もみあたらなかった。ここでは、このような測定不可であった金属板のゼータ電位の測定を可能とした新技術について解説するとともに、本技術をもちいて、金属板への粒子吸着性の評価について紹介する。

第1表 ゼータ電位の従来の応用分野

分野	応用例
紙・パルプ	繊維の凝集促進による回収率の向上
写真	乳化剤の安定化
塗料	顔料の分散・分離防止
油脂・食品	添加する界面活性剤の取捨選択
無機材料	粘土・ガラス・セメントの分散条件の決定

### C-1

## ゼータ電位とは

1) 北原文雄ほか：ゼータ電位、(1995)、サイエンス社、および日本化学会編：コロイド科学・基礎および分散・吸着、コロイド科学・生体コロイドおよびコロイドの応用、(1996)、東京化学同人

2) T. Imae et al.: Jpn. Oil Chem. Soc., vol.42(1993), p.501

溶液中でのコロイド粒子や固体の表面は、正か負かのいずれかに帯電している。たとえば、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)やカルボキシル基(-COOH)を有するタンパク質の場合、高pH領域では、カルボキシル基の解離(-COO<sup>-</sup>)により、分子は負に帯電している。いっぽう、低pH領域では、アミノ基のプロトン化(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)により、分子は正に帯電している。酸化物のような解離性官能基をもたない物質においても、水和により生じたヒドロキシル基(-OH)のプロトンの引き抜き、または、プロトン付加による帯電が考えられる。すなわち、水和した酸化物(M-OH)の帯電状態の変化は次式にて説明されている<sup>1)</sup>。



さらに、界面活性剤イオンや多価イオンが固体表面に特異吸着して固体表面を帯電させたり、固体の表面電荷を逆転させる例もある<sup>2)</sup>。


このように、コロイド粒子や固体の帯電原因として、官能基の解離・プロトン化、水和作用やイオンの特異吸着のいずれであっても、その帯電状態に関する定量的な数値をゼータ電位測定によって実験的に求めることができる。ゼータ電位測定法には、電気泳動法、電気浸透法や流動電位法などが知られているが<sup>1)</sup>、本報では、電気泳動法によりゼータ電位を求めた。

### C-2

## ゼータ電位測定原理

粒子状試料の場合、第1図に示すように、粒子分散液に電場をかけると粒子が移動する。粒子の移動速度を測定することで、図中の式(1)よりゼータ電位(ζ)が求められる。

いっぽう、絶縁性の板試料(プラスチックなど)

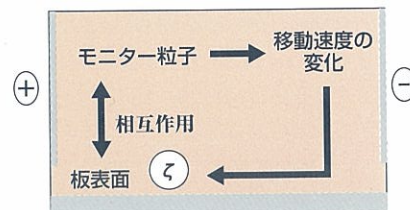


$$\text{移動速度} = \frac{\epsilon E \zeta}{4\pi \eta} \quad \text{..... (1)}$$

ここに、ζ：ゼータ電位  
ε：誘電率  
E：電場  
η：粘度

第1図 粒子状試料ゼータ電位の測定原理

の測定の場合には、第2図に示すように移動速度が既知のモニター粒子をもちいて、モニター粒子と板表面との相互作用により生じる粒子の移動速度の変化から、板表面のゼータ電位を逆算して求める。金属板などの導電性試料の場合、上述の絶縁性の板試料と同様な測定方法では、金属内部に電流が流れ、モニター粒子分散液に電場がかからず、モニター粒子は移動しないため、ゼータ電位の測定は不可能であった。

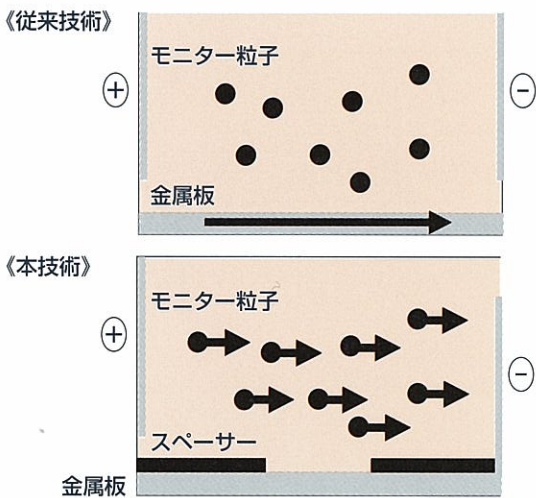


第2図 板状試料ゼータ電位の測定原理

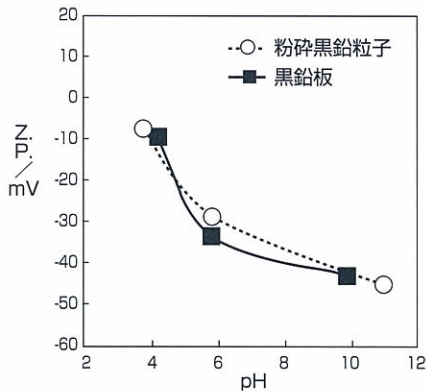


筆者らは、金属内部への電流の流れを防ぐことを目的に、金属板と溶液の間に絶縁性スペーサーを挿入することにより、溶液に電場がかけられ、ゼータ電位の測定が可能であることを見出した(第3図)<sup>3)</sup>。スペーサー使用によるゼータ電位への影響度合に関しては、金属板の標準試料がほとんどないため、粒子と同じゼータ電位を持つ黒鉛板、AlとAu蒸着板およびアルミナゾルコーティング板の4種類の試料をもちいて検証した。測定結果を第4図から第6図に示す。

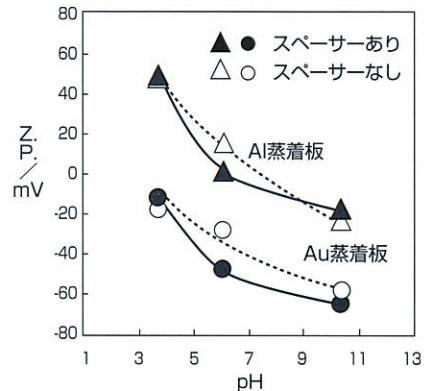
黒鉛板とその粉碎粒子のゼータ電位は良好な一致が認められた。AlおよびAu蒸着板では、スペーサー使用の有無での比較をおこなった場合でも良好な一致を示した。さらに、アルミナゾルコーティング板の場合でも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面をもつアルマイト処理板(スペーサー使用せず)と同様なゼータ電位挙動を示すことが認められた。以上の結果により、本測定条件下では、ゼータ電位におよぼすスペーサーの影響は10数mV程度であり、実質的に無視できることが明らかとなった。



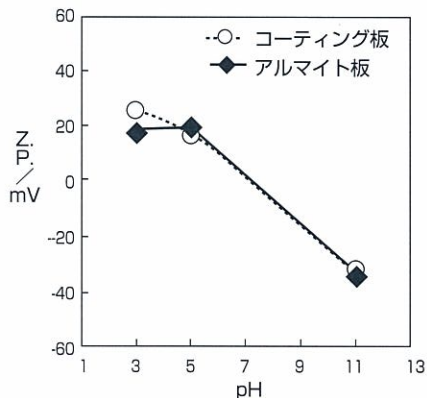
第3図 金属板の測定原理



第4図 スペーサーを使用した黒鉛板とその粒子のゼータ電位



第5図 スペーサー使用の有無による各種蒸着板のゼータ電位



第6図 スペーサーを使用したアルミゾルコーティング板とアルマイト板のゼータ電位

## ゼータ電位と吸着性評価

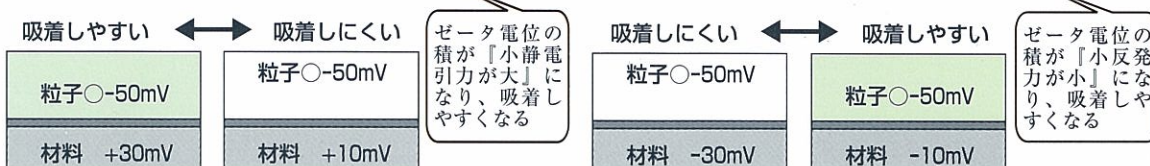
ゼータ電位によるコロイド粒子系の分散・凝集性や金属板-粒子系の吸着性(付着性)の評価は、静電的な相互作用の概念で説明される。

第7図に材料表面の相性診断例を示すが、たとえば、金属板-粒子系では、金属板表面と特定粒子のゼータ電位の電荷の符号が異なる場合、両者は吸着するが、電荷の符号が同じである場合には、

両者は反発する。さらに、電荷の符号が同じであるときには、両者のゼータ電位の積が小さいほど、静電的な反発力が減少し、特定粒子が金属板表面に吸着(付着)しやすくなる。電荷の符号が異なるときには、両者のゼータ電位の積が小さいほど、静電的な引力が増加し、特定粒子が金属板表面に吸着(付着)しやすくなる。

Case 1 材料表面と粒子のゼータ電位が異なる符号の時

Case 2 材料表面と粒子のゼータ電位が同じ符号の時



第7図 材料表面の相性診断例

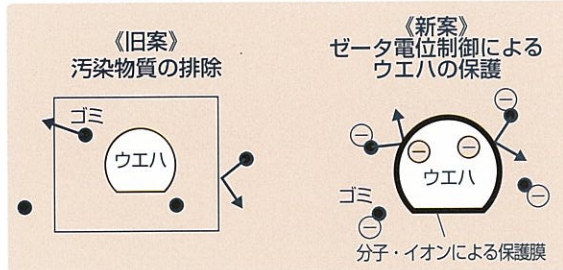
3) 柳澤ほか：特願2000-073625



4)高原ほか：特許公報公開  
05-67601、公開  
05-138142、公開

5)a)柳澤佳寿美ほか：表面  
科学、  
vol.19(1998),p.517.  
b)柳澤佳寿美：表面、  
vol.37(1999),p.476

半導体の洗浄プロセスにおいては、ゴミ（通常負に帯電）がウエハに付着し、歩留りを低下させることが知られている。



《旧案》 汚染物質の排除  
《新案》 ゼータ電位制御によるウエハの保護

施策：バッチサイズの増加  
リサイクルプロセスの利用  
投入薬液の減量化

施策：特定分子・イオンの添加

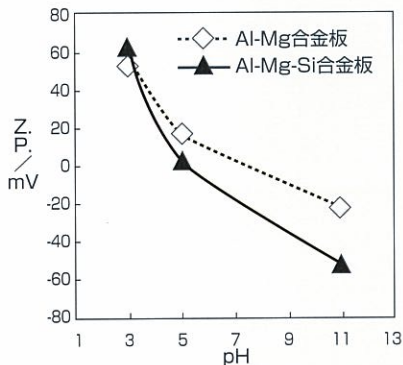
第8図 半導体ウエハ表面へのゴミ付着抑制

半導体ウエハ表面へのゴミ付着を抑制するためのプロセス設計上の改善策としては、バッチサイズの増加、リサイクルプロセスの利用や、投入薬液量の低減化が試みられている。そのほか第8図に示すように、ウエハ表面とゴミの静電的反発力を増やすことによる、ゴミ付着の抑制方法も提案されている。

この方法においては、ゼータ電位による評価が重要な指針として位置づけられている。実際に、特定の界面活性剤<sup>4)</sup>や硫酸イオン<sup>5)</sup>をウエハ表面に吸着させる処理を施すことで、ウエハ表面のゼータ電位が下がり、ゴミとの静電的反発力を強め、ウエハ表面へのゴミ付着を抑制できることが確認されている。

Al材への塗装性

自動車パネル用として一般的なAl-Mg合金板とAl-Mg-Si合金板の2種類について、両者の塗装性をゼータ電位により評価した。アルカリ処理-硝酸処理-水洗した試料のゼータ電位測定結果を第9図に示す。

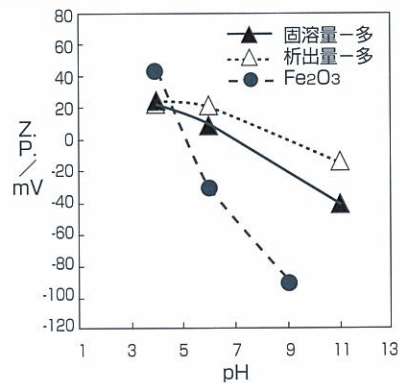


第9図 Al合金板のゼータ電位

アルミパネル材の塗装の前処理として、リン酸チタン処理をおこなうことがある。リン酸チタンのコロイド分散液のpHは約9である。pH9付近のAl-Mg合金板およびAl-Mg-Si合金板のゼータ電位は、第9図に示すようにそれぞれ-10mVと-40mVである。いっぽう、リン酸チタンのコロイド粒子の同pHでのゼータ電位は-60mVであった。リン酸チタンとAl合金板とのゼータ電位の積が小さくなるほど、静電的反発力が減少するため、リン酸チタンがAl-Mg-Si合金板よりもAl-Mg合金板表面により吸着しやすいことが示唆された。この結果は、Al-Mg合金板への塗装性がよいことと一致している。

排水配水管内での付着

配水管のモデル材料として、Al-Mn合金板をも



第10図 熱処理法の異なるAl合金板とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のゼータ電位

ちいた。この合金板は熱処理によりMnの固溶/析出状態を変化させることができる。固溶状態と析出状態のどちらがより鉄さびの付着が少ないかを、ゼータ電位の観点から評価した。固溶量が多いAl合金板、析出量が多いAl合金板および付着物のモデル粒子Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の測定結果を第10図に示す。

析出の多いAl合金板より、固溶量が多いAl合金板のゼータ電位は低い値を示した。同じpH水溶液中でのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子とAl合金板とのゼータ電位が同じ符号であれば、あるいは、両者のゼータ電位の積が大きいほど、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はAl合金板表面に付着しにくくなるため、析出の多いAl合金板よりも固溶量の多いAl合金板表面にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は付着しにくいことが示唆された。実際に、固溶量の多いAl合金板の方が、より付着しにくい材料であることも実験的に確認された。

本技術の利用範囲は広いものと考えられるので、読者の皆様の本技術へのご助言、ご利用をお願いしたい。なお、本技術の開発に協力をいただいた(株)神戸製鋼所技術開発本部 化学環境研究所 化学技術研究室 西澤 節主任研究員、柳澤 佳寿美研究員に感謝する。

[環境化学事業部 評価分析部 大迫達也/呉 淑芬]