

フッ化水素ガスでの表面改質による 無アルカリガラスの金属との摩擦電気低減効果

三浦 崇^{*,1}, 安田 興平^{**,***}

(2024年9月30日受付; 2024年11月27日受理)

Effect of Surface Modification with Hydrogen Fluoride Gas on Triboelectricity Reduction Between Alkali-free Glass and Metal

Takashi MIURA^{*,1} and Kohei YASUDA^{**,***}

(Received September 30, 2024; Accepted November 27, 2024)

Triboelectricity of alkali-free glass by friction with metal was measured in a vacuum. The glass surface-treated with hydrofluoric acid was compared with non-treated surface in static electricity generation by a successive measurement. It was found that the surface treatment reduces charge generation. The reduction is due to modification of atomic concentration on the glass surface. The reduction rate strongly depends on metal element.

1. はじめに

ガラス表面の摩擦帯電は静電気力の発生や気体放電の原因となるため、例えば、ガラス基板上の電気回路形成における集塵や破壊による不良品の発生など、工業生産性の低下を引き起こす¹⁾。このような静電気障害は、金属ステージとガラス面の接触や摩擦においても発生するため、その低減化が求められる^{2,4)}。問題解決のための研究例として、金属の種類を変えたり表面に凹凸を付けて接触面積を減らす方法⁵⁾、ガラス表面の粗さの改質による帯電特性の制御⁴⁾、炭化水素の成膜による表面改質³⁾、雰囲気をアルゴンガスで満たし、自己放電を促す方法⁶⁾などが報告されている。その一方で、金属と SiO₂ や Al₂O₃ などの誘電体との接触帯電による電位差の発生を利用するナノ発電機 (TENG) の

研究も進んでいる^{7,8)}。また、高度な電子デバイスの開発にともない、電荷分離にも関連が指摘される金属絶縁体接合界面での電子状態密度の理論的研究もおこなわれている⁹⁾。静電気を低減するにも利用するにも、接触や摩擦で静電気が発生するメカニズムの基礎的な理解が重要になるが、2500年にわたって未だに捉えどころのない難解な問題であるとも言われている¹⁰⁾。

ガラスなどの絶縁体表面の帯電は、他の物質との接触や摩擦により接触面で電荷が分離し、一方が正、他方が負の電気を帯びることにより生じる。電荷分離により帯電した二つの表面の剥離過程での間隙や、摩擦であれば接触面の周囲にある空隙において、静電気による気体放電が発生し、正負の電荷の一部が中和することで帯電の大きさは緩和する。これに加え、表面の電気伝導による漏洩が帯電を緩和する。帯電の問題を解決するために、従来より、気体放電によって緩和したり、漏洩によって除去したりする方法が様々な場面で行われている¹¹⁾。

我々は、ガラスの本質的な静電気発生の原因の究明、および静電気を制御 (低減) する新技術の開発を目指している。本研究では、すべり摩擦で発生する電荷の分離量、すなわち、様々な緩和が起こる前の本質的な摩擦電気の大きさを測定するため、真空中で金属とガラスを摩擦し、発生した電荷を金属を通じて捕集する方法で実験を行った。

これまでの研究では、無アルカリガラス (Alkali free glass, 以下, AFG) とステンレス鋼の剥離帯電について、AFG の表面をフッ化水素 (HF) ガスで表面を改質すると静電気の帯電量が低減される傾向が見られている¹²⁾。しかし、繰り返し実験した際の測定値のばらつきが大きく、低減効果の大きさは明確になっていない。これには、気体放

キーワード: 無アルカリガラス, フッ化水素, 表面改質, 金属, 真空

* 独立行政法人労働者健康安全機構労働安全衛生総合研究所
(〒204-0024 東京都清瀬市梅園 1-4-6)

Japan Organization of Occupational Health and Safety,
National Institute of Occupational Safety and Health Japan,
1-4-6, Umezono, Kiyose, Tokyo 204-0024, Japan

** AGC 株式会社横浜テクニカルセンター
(〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町 1-1)

Innovative Technology Laboratories, AGC Inc., 1-1,
Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Kanagawa 230-0045,
Japan

*** 早稲田大学 先進理工学研究科 ナノ理工学専攻
(〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1)

Department of Nanoscience and Nanoengineering, Waseda
University, 3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555,
Japan

¹ miurat@s.jniosh.johas.go.jp

DOI : <https://doi.org/10.34342/iesj.2025.49.2.54>

電発生の不確実性や空気中の湿度による漏洩による帯電緩和の発生などが原因であると推測された。

本研究では、表面改質による摩擦電気の低減効果の有無を調べるため、円盤状の AFG 試料の一部分に HF ガスで改質した表面 (以下、AFG-HF) を作成し、AFG 表面と改質した表面を真空中で金属試料で続けざまに摩擦することで、静電気の発生量の変化を明らかにする方法を開発した。AFG-HF 表面は、AFG を構成する酸素 (O) 原子がフッ素 (F) 原子に置き換わるなどの化学的な改質の他、表面粗さが変化するなどの物理的な改質も発生する。表面の粗さが摩擦電気に与える影響を調べるため、AFG-HF 表面を塩酸 (HCl) を処理して F 原子を除去した改質表面 (以下、AFG-HF-HCl)、および AFG 表面を HCl で処理した表面 (AFG-HCl) についても実験して比較した。

2. 実験方法

2.1 摩擦電気測定装置

図 1 に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。摩擦は回転する円盤形状の試料 (以下、ディスク) にピン形状の試料 (以下、ピン) を図の下側からディスクの面に垂直方向に押し付ける方法 (ピン - オン - ディスク法) で行った。気体雰囲気制御のために、摩擦機構は真空チェンバーの中に構築した。

ディスクの回転は磁気結合型の回転導入機を通じて真空チェンバーの外から駆動を制御し、回転軸はチェンバーと電気的に接続して接地電位とした。モーターは、1:10 のギヤにより低速化したマイクロステップ機構を有するステップモーターを使用した。モーターが 1 パルスを受けてディスクが回転する角度を 0.00072° と設定し、駆動パルス信号の周波数によって回転速度を制御した。本研究では、回転速度は一定で、0.01 rps (つまり、100 秒間で 1 周) とした。この装置ではディスクの回転方向の位置を正確に制御できるため、多分割して表面を改質した試料を使用する実験に適している。図 2 に 2 分割ディスク試料での摩擦の開始位置を示す。本研究ではディスクが 1 回転したら停止するように設定し、すべての測定で回転を開始するときのディスクとピンの配置の関係が同一になるようにした。

ピンを保持するアームは、ピンを固定するブロックと 3 軸 (xyz 方向) のマニピュレータの軸が 2 枚の板バネで結合された構造となっている。真空チェンバーのアームを上に移動させると、ピンの先端がディスクの下面に接触し、摩擦の垂直荷重をかけることができる。荷重の大きさは板バネのひずみで決まり、このひずみは板バネに張り付けたひずみゲージの電気抵抗変化から読み取る。これにより、真空チェンバーの外側からピンをディスクに接触させたり

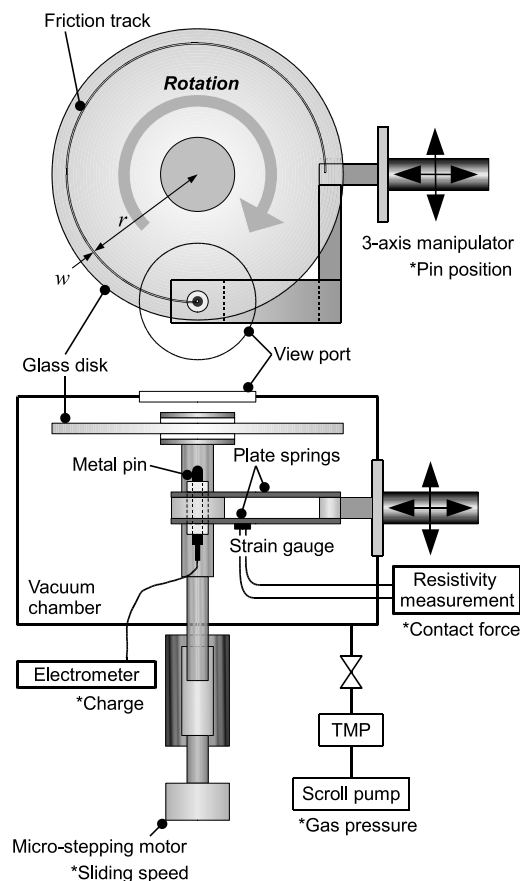


図 1 摩擦電気測定装置の概略図

Fig.1 Experimental apparatus of triboelectric charge measurement.

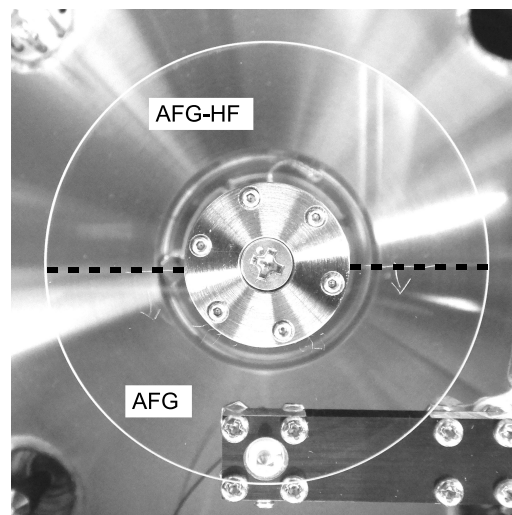


図 2 2 分割ディスクと摩擦開始位置

Fig.2 2-sector disk specimen and start position.

引き離したりすることができ、垂直荷重も調節できる。また、アームをディスクの中心に近づけたり離したりすることができるため、回転の中心とピンの距離、すなわち回転半径、を設定できる。

ディスクの回転にともなって、摩擦面とピンの接触の位置が上下に変動するため、垂直荷重の変動は避けられない。

実験では荷重を約 80 mN としたが, ± 15 mN 程度の変動は見られた。

実験では回転半径を 19 から 23 mm の間で測定ごとに設定した。つまり、摩擦のすべり速度は 1.2 から 1.4 mm/s 程度である。すべり摩擦の安定性については、摩擦中の接触部分の顕微鏡観察から、ピンの飛び跳ねや位置が著しく変動するなどは観測されておらず、視覚的には安定なすべり摩擦が実現できている。

発生した静電気が気体放電で逆流して中和することを防ぐため、摩擦と電荷の測定は真空中で行った。真空ポンプにはターボ分子ポンプとオイルフリースクロールポンプを組み合わせ、数分で到達する圧力 (2×10^{-3} Pa 程度) で実験した。

ピンの材質は、工業的にも広く使用されるものとして、ステンレス (SUS304) (18-8 ステンレス, Fe 72%, Cr 18%, Ni 8%, 他 2%), および純金属のアルミニウム (Al), 銅 (Cu), ニッケル (Ni) を選定した。ピンの形状を図 3 に示す。なめらかなすべり摩擦のために先端形状を球面にした。すべての金属試料で直径 2 mm の円柱の先端を一般的な旋盤加工 (算術平均粗さ (Ra) 6.3 μ m 程度) で球面加工 (曲率半径 1 mm) して同一の形状とした。ピンの支持部にはフッ素系樹脂 (PFA) 熱収縮チューブを巻き、その上から PFA パイプで隙間を埋めてホルダーに差し込み、ネジで止めた。これによりピンの金属部は接地と電氣的に絶縁されている。

摩擦停止後の接触状態にある接触面を光学顕微鏡で観察し、撮影して記録した。その典型例を図 4 に示す。今回の実験条件では、接触面の大きさが著しく変化の様子は観察されなかった。画像から、接触面の大きさ (摩擦するディスク面での円周 (トラック) の幅) は、およそ 57 μ m (SUS304 ピン), 109 μ m (Al ピン), 83 μ m (Cu ピン), 51 μ m (Ni ピン) 程度と推定された。

摩擦電気の電荷量は、金属ピンの端 (図 3 の右側) にエレクトロメータ (エーディーシー社製 8252, 測定レンジ 100 nC, 内部静電容量 10 nF) の入力配線に接続して電荷を取り込むことで摩擦と同時に測定した。垂直荷重の大きさも同時測定し、1 s ごとの電荷の蓄積量と荷重の変動を記録した。帯電極性は正負ともに測定することが可能である¹³⁾。金属ピンは計測器の構造上、常に接地と同電位となっている。測定対象物は接地されたステンレス製の真空槽内にあるため、遮蔽効果によって外部からの影響を受けにくい実験環境になっている。

チェンバーを真空引きする前に、大気中でディスクの表面をエタノールで拭くことでディスクの帯電を除去した¹³⁾。真空中で摩擦するとディスクの表面が帯電するが、これを

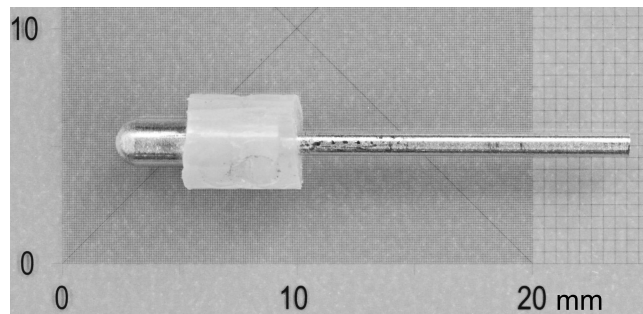


図 3 金属ピン
Fig.3 Metal pin specimen.

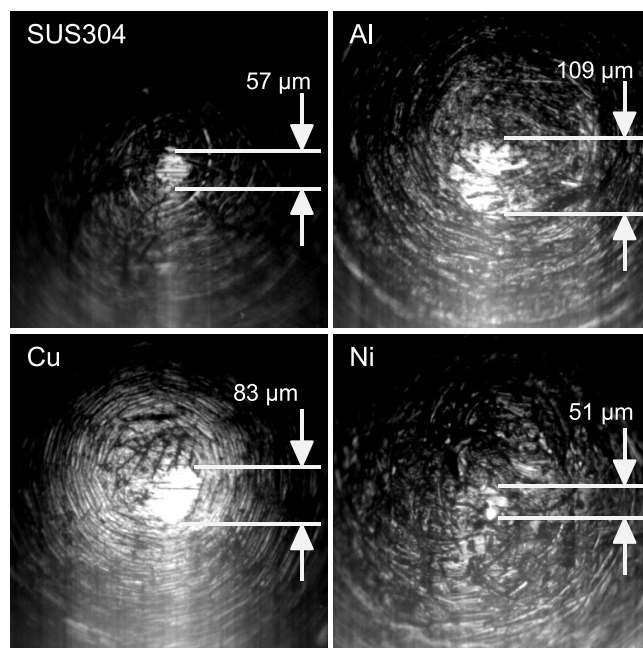


図 4 摩擦接触面の顕微鏡写真
Fig.4 microscopic images of friction contact.

除去することができないため、続けて測定を行う場合には、摩擦する円周 (トラック) を変え、トラック間の距離を 500 μ m 以上離して測定した。

2.2 ガラス試料

2.2.1 ガラス基板

本研究で用いた AFG の基板は、組成 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{MgO}:\text{SrO} = 66:11:8:5:5:5$ の TFT 液晶ディスプレイ用ホウケイ酸ガラス (borosilicate glass) である。実験装置に設置するため、厚さ 0.7 mm 基板を円形 (直径 50 mm) に加工し、装置への固定のために中心に直径 12 mm の穴を空けた。

2.2.2 2分割ディスク試料

本研究では、表面改質による静電気特性の変化を明確にするため、ディスクの半分は AFG 面、他方は AFG-HF 面となった試料を作成した。改質表面は、高温の大気圧 HF ガスを使用したガラスエッチング手法で行った¹⁴⁾。AFG 基板に対し、半分の領域をマスクした状態で、窒素で希釈

した濃度 5% の HF ガスに温度 550℃ で 5 秒間暴露した。暴露によって AFG の主な構成物質である SiO_2 は HF と化学反応し、O が F に順次置き換わりながら、Si と O のガラスネットワークが切断され、 SiF_4 に至ると気体分子として蒸散する。 Al_2O_3 のような金属酸化物も同様に O が F に置き換わっていくが、 AlF_3 のような金属フッ化物は粒状となって表面に析出し、厚さ数百 nm のポーラス状の層を形成する²⁾。最後に炭酸カルシウムを砥粒としたブラシ洗浄をディスク面の全体に施して表面堆積物を除去する。このように作成した AFG-HF 面は、反応の中間体として一部の O が F に置き換わり、ガラスネットワークに F 原子が侵入したような改質表面になると考えられる。

境界付近を除き、各々の領域内 (8 点) について XPS (ULVAC PHI 社製 Quantera II) による表面分析を行った。結果を図 5 内に示す。AFG 面の原子構成比は、O 66%, Si 19%, F 1.6%, Al 4.4%, その他 (表面改質によって構成比が大きく変化しなかった元素類) 8.9% であった。一方、AFG-HF 表面は、F は 7.1%, Al は 14% と大きく増加し、O は 59%, Si は 12% と減少した。F が増加した原因は O が F に置き換わったためと考えられる。一方、Al が増加する理由は分かっていない。Si の構成比が下がっていることから、一部の Si が Al に置き換わった構造になっていることも考えられる。

表面粗さについては、AFM (Bruker 社製 Dimension Icon) により算術平均粗さ (R_a) をそれぞれ 3 か所で測定した。AFG 面では 0.46 ± 0.07 nm であるが、AFG-HF 面では $2.02 \pm$

0.16 nm となり、表面改質によりナノレベルで粗さが増すことが確認された。

2.2.3 4分割ディスク試料

前項の 2 分割試料と同時に作成した別の 2 分割試料に対し、AFG 面と AFG-HF 面をそれぞれ半分残すように、ディスクの半分をマスクして 10% 塩酸 (HCl) 水溶液で表面処理を行い、新たに、F と Al が取り除かれて表面には凹凸だけが残った AFG-HF-HCl 面と、AFG と本質的には同じと考えられる AFG-HCl 面を加えた 4 分割の試料を作成した。

境界付近を避けて各々の領域内 (5 点) について XPS による表面分析を行った結果も図 5 内に示す。AFG-HF 面以外は原子組成比が大きく変わらず、材料としてはおよそ同質である。AGF-HF 面だけに O と Si の減少、および F と Al の増加が確認できる。

表面粗さについても、各領域内の 3 か所で測定した。算術平均粗さ (R_a) は、AFG 面では 0.56 ± 0.04 nm, HF 面では 1.27 ± 0.14 nm, AFG-HF-HCl 面では 1.56 ± 0.05 , FG-HCl 面では 0.61 ± 0.07 nm であった。これにより、AFG 面と、AFG と同質で凹凸がある AFG-HF-HCl 面を比較することによって、静電気特性に対する凹凸の影響を確認できる。

3. 結果

3.1 2分割ディスク試料

まず、AFG 面と AFG-HF 面の大気中と真空中での静電気特性について調べた。2 分割ディスク試料と SUS304 ピンを用いた実験結果を図 6 に示す。縦軸は発生した電荷の累積量を示している。横軸は経過時間を示し、静止しているディスクにピンが接触している状態から電荷量の測定を開始し、10 秒後に摩擦を開始した。図 2 に示すように、摩擦の開始位置は AFG 面の中間部とし、約 35 秒、すなわちディスクが 1/4 回転したあたりから AFG-HF 面との摩擦になる。約 85 秒からは AFG 面との摩擦となり、110 秒でディスクは 1 回転を終え、回転を停止した。停止後もピンはディスクと接触しており、電荷量の測定も数秒間継続した。

図 6 に示した雰囲気が大気中、大気圧の乾燥空気、大気圧の室内空気 (気温 25.4℃, 相対湿度 47.1%) の 3 つの実験結果を比較すると、真空中の実験で最も電荷の蓄積量が高い。乾燥空気中での実験で AFG-HF 面での離散的に起こる急激な電荷量の低下は、ピンとディスクのマイクロギャップで発生する気体放電の特徴¹⁵⁾を示している。また、湿度のある空気中では摩擦停止後に緩やかに電荷量が減少しており、これは漏洩によるものと考えられる。

真空中での測定結果に着目すると、AFG-HF 面を摩擦している間は、その前後と比較して、グラフの傾き、すなわ

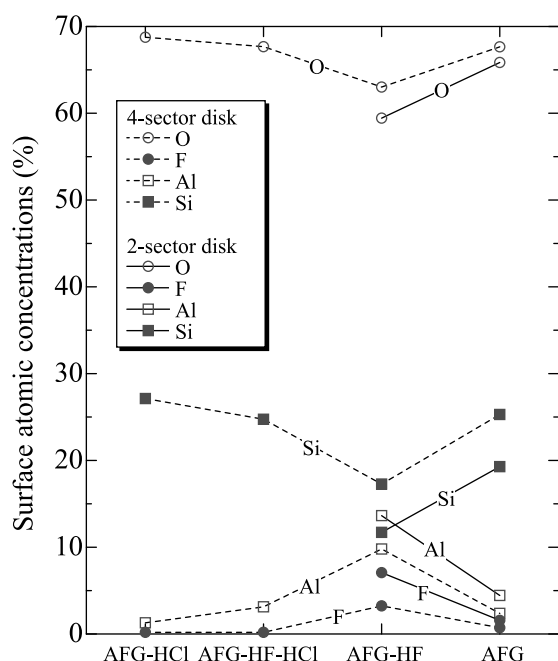


図 5 2 分割、4 分割試料の表面原子組成比
Fig.5 Atomic compositions of 2- and 4-sector specimens.

ち摩擦時間あたりの電荷の発生量 q [C/s], が低下することが確認された. 10秒から35秒までに1.6 nC, 85秒から110秒までに2.0 nCと, AFGとの摩擦では合計3.6 nCの電荷が発生したのに対し, AFG-HFとの摩擦にあたる35秒から85秒まででは2.6 nCであり, 摩擦時間あたりの電荷発生量はAFG-HF面の方が低い. このような傾向は繰り返し観測された.

図7に, 真空中で行った純金属のピンを用いた実験結果を示す. Ni ピンでは傾きはあまり変化しなかったが, Al ピンでは大きく変化することが観測された. 同じ条件の実験を繰り返しても発生する電荷量の変動よりも処理面と非処理面の電荷発生量の比の変動は小さいように思われたため, 本研究ではこの比率に着目して分析を進めた. 処理面と非処理面の境界付近を避け, 3つの領域ごとに, それぞれ前後5秒間を除いた中間部のデータから最小二乗法でグラフの傾きを求めた.

傾きの変化が最も大きく見られたアルミニウムについて

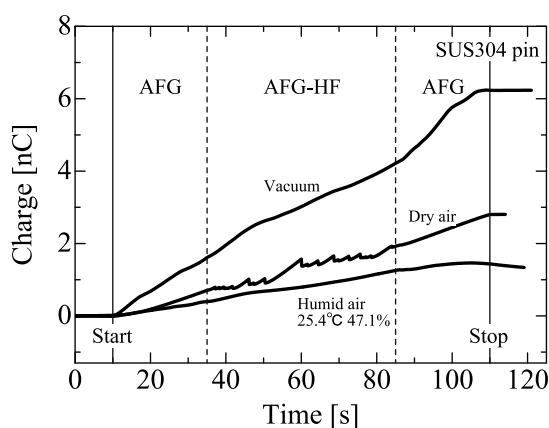


図6 ステンレスと2分割ディスクの摩擦電気
Fig.6 Measurement of charge generated by friction between SUS304 pin and 2-sector disk.

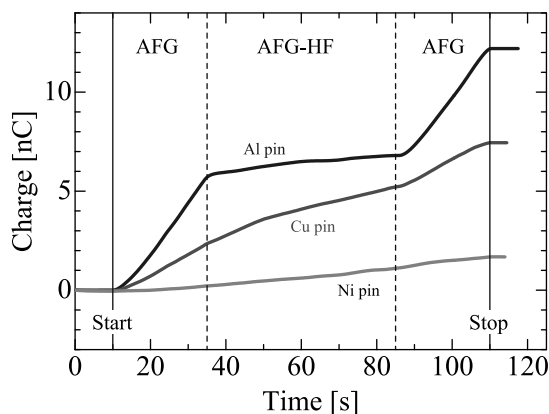


図7 真空中での各種金属の摩擦電気
Fig.7 Triboelectricity of metals by friction with 2-sector disk in a vacuum.

て, 図7で示したデータに基づく電荷発生量の変化について, 図8aに示した. 図8bには, 電荷測定と同時に測定した垂直荷重の時間変化を示した. この結果と同様に, 他のすべての実験でも, 荷重の変動と電荷の発生量にはあまり関係がないように思われた. 表面処理の領域内でも電荷の発生量に変動は確認されるが, 処理面と非処理面の差は明らかである.

非処理面に対するHF処理面の電荷発生量の比率を減少率 (Reduction rate) として, 金属試料ごとに算出した結果を図9に示す. 工業的に最もよく使われているSUS304においても, 電荷発生量は55%程度に減少することが確認された. ステンレス鋼の成分でもあるNiについては減少は確認されなかった. CuについてもSUS304と同程度の減少が確認された. Alでは11%程度に減少することが確認された. 相対的な効果ではあるが, AFGのHF処理はアルミニウムとの摩擦に対して摩擦電気の低減効果が顕著であった.

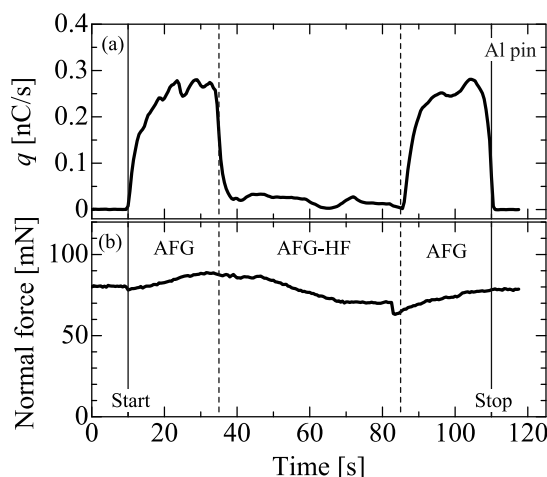


図8 すべり時間あたりの静電気発生量 (a) と垂直荷重 (b) の時間変化
Fig.8 (a) Current of triboelectricity through aluminium pin. (b) Fluctuation of normal force.

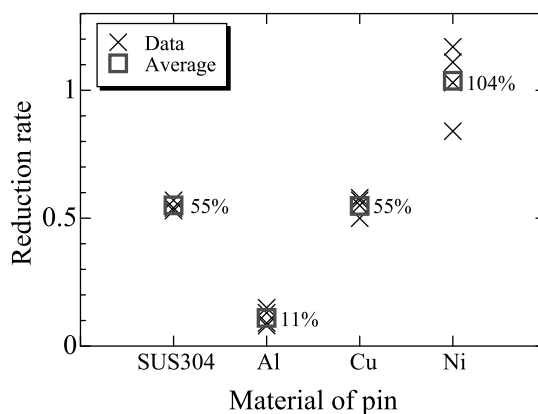


図9 改質処理面の摩擦電気減少率
Fig.9 Triboelectricity reduction-rate of HF surface-treated AFG.

3.2 4分割

AFG-HF 面で観測された金属との摩擦電気が低減する現象について、表面の化学的作用や凹凸による影響などを確認するため、4分割ディスク試料で同様の実験を行った。具体的には、AFG と AFG-HF に加え、AFG-HF 面から F 原子を取り除いた AFG-HF-HCl 面、および、塩酸の影響を調べるための AFG-HCl 面の4種類の試料表面を一度に摩擦して電荷発生量を測定した。金属試料には、2分割試料での AFG-HF 面で変化が最も顕著にみられた Al ピンを使用した。

実験結果を図 10 に示す。4つの領域に分かれており、基板に塩酸を処理した面 (AFG-HCl)、AFG-HF 面から F 原子を取り除いた面 (AFG-HF-HCl)、AFG-HF 面、基板の AFG 面の順番で次々にすべり摩擦による電荷量を測定した。その結果、AFG-HF 面のみに電荷発生量の減少が見られた。

減少の大きさを確認するため、AFG での電荷発生量を基準とした減少率の分析結果を図 11 に示す。基板である

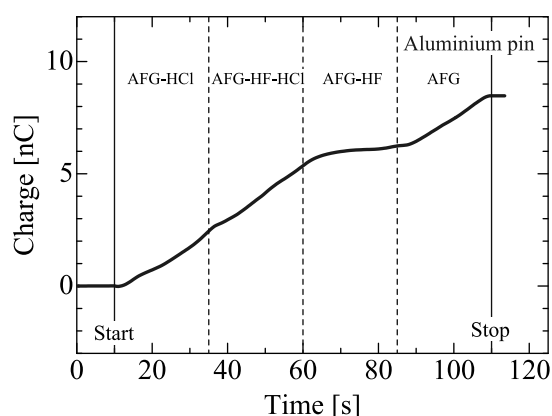


図 10 Al ピンと 4 分割ディスクの摩擦電気
Fig.10 Measurement of charge generated by friction between Al pin and 4-sector disk.

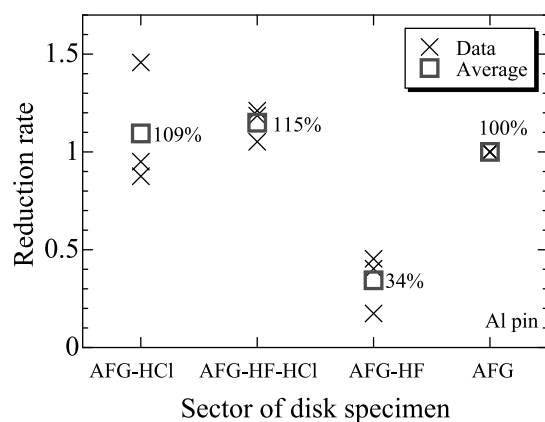


図 11 3 種類の改質処理面の基板 (AFG) に対する摩擦電気減少率
Fig.11 Reduction-rate of triboelectricity on three different surface-treated AFG substrate.

ホウケイ酸ガラスは塩酸に対して高い耐食性を持っているため、AFG-HCl と AFG は同質と考えられるが、確かに実験でも摩擦電気特性に変化が見られなかった。次に、AFG-HF-HCl 面は、化学組成が AFG 面と同等で表面粗さの大きな試料であるが、減少率は 100% に近く、AFG 面とほとんど変わらない結果となった。一方、AFG-HF 面の減少率は平均で 34% となり、2 分割試料と同様に静電気の発生に対する顕著な低減効果が確認された。

4. 考察

これまでの研究から、雰囲気が真空であっても空気などの気体中であっても、接触面での電荷分離は気体とは無関係に発生すると考えられている¹⁷⁾。図 6 に示した真空中と大気中での静電気の測定結果から、大気中でのガラスと金属の静電気現象においては放電による中和や漏洩による緩和が発生していると考えられる。放電や漏洩の影響の大きさは材料に依存すると考えられるが、本研究で使用了ガラス試料の静電気特性を得るためには、真空中で摩擦し、同時に電荷量を測定することが必要である。

金属試料と AFG 面との摩擦による電荷発生量について、実験ごとに光学顕微鏡で測定した見かけの摩擦トラックの幅 (図 4) とすべり速度から電荷密度を算出した。SUS304 では $1.0\text{--}2.0 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ 、Al では $0.9\text{--}1.8 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ 、Cu では $0.9\text{--}1.2 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ 、Ni では $2.1\text{--}6.9 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ となった。接触面積は見かけであるため、真の電荷密度はこれより小さいことはないが、大きい可能性はある。今回実験した金属では、電荷分離の密度に大きな違いがないことが分かった。これまでも電荷分離の電荷密度の上限が 10^{-3} C/m^2 程度であることは報告されている¹⁰⁾。電荷分離の密度についてのこのような特徴は、静電気の発生原因を究明する上でも重要な手がかりになるように思われるが、推定した電荷密度は真の接触面積から計算した値ではないため、さらに研究手法を開発する必要がある。

表面改質の効果については、電荷発生量の変化、つまり減少率、から考察することが可能である。図 5 に示した XPS による元素分析から、AFG-HF 面の AFG 面との違いは、一部の O が F に置換したと考えられる構造の表出、一部の Si が Al に置換したと考えられる構造の表出、表面粗さの増加の 3 点が確認されている。図 6 と図 7 に示した真空中での金属試料と 2 分割ディスク試料による実験の結果、表面改質によって電荷発生量が減少することが観測された。このことから、大気中で観測されているフッ化水素ガス処理による無アルカリガラスの帯電低減¹²⁾は、大気中での実験で確認された放電や漏洩による帯電低減 (図 6) だけではなく、根本的な原因である接触にともなう電荷分

離が低減するためであることが明らかになった。

この効果が最も顕著に現れた Al について実施した 4 分割ディスク試料による実験の結果 (図 11) から、ナノメートル台での表面粗さの増加は低減効果にほとんど寄与していないことが明らかになった。加えて、2 分割ディスク試料の実験において、金属の種類によって減少率が異なった点からも、やはり凹凸のような幾何学的な構造の変化は電荷発生量の変化に大きな影響を与えていないと考えられる。

表面粗さが異なると、金属の摩耗が異なる可能性がある。金属によって硬さやせん断応力などの機械的物性が異なり、ナノレベルの摩耗がそれぞれに AFG-HF 表面でも発生している可能性がある。しかし、4 分割ディスク試料の結果から、AFG 面と AFG-HF-HCl 面に静電気特性の違いが見られなかったため、本研究では摩耗が電荷発生量に与える影響はほとんどないと考えられる。また、表面粗さの違いは摩擦係数を変化させ、摩擦熱の発生も異なり、金属の電気伝導によっても温度はそれぞれに異なるはずであるが、同じ実験結果から AFG-HF 面での電荷発生の低減にはあまり影響していないと考えられる。

したがって、無アルカリガラスをフッ化水素ガスで表面改質することで静電気が低減する大きな要因は、F 原子や Al 原子を含んだガラスの分子構造による化学的作用が有力である。この現象を十分に説明できる理論や科学的根拠は今のところ見当たらないが、近年、固体表面に現れる終端部や官能基が静電気特性に影響するという研究もなされている^{8,17)}。本研究では改質による F 原子と Al 原子の増加と Si 原子と O 原子の減少は連動しているため、実験的に原因を絞り込むにはさらなる工夫が必要である。一方で、金属の種類によって低減率に明確な違いが見られたことは、金属の持つ物性もまた摩擦による電荷の発生に大きく関与していることを示唆している。

金属の仕事関数によって電荷分離現象を説明しようとする試み (以下、仕事関数仮説) はこれまでの論文でも散見される^{7, 10, 11, 18, 19)}。本研究で使用した純金属について、仕事関数の文献値^{11, 20)}の小さい順に並べると、Al 4.06-4.26 eV, Cu 4.48-5.1 eV, Ni 5.04-5.35 eV となる。大気中での接触電位差法で測定した結果では、Al 3.3-3.4 eV, Ni 4.60 eV, Cu 4.78 eV と報告されている²¹⁾。Cu と Ni の仕事関数の値は近く、試料の表面状態などによって大きさが変わる可能性もあるが、それらと比べて Al の仕事関数が小さいことは十分に認められる。図 7 に示したように AFG 面と AFG-HF 面がすべて負に帯電したことから、仕事関数仮説では、AFG 面も AFG-HF 面も等価的な仕事関数はこれらの金属よりも大きいことになる。

次に、実験で得た電荷発生量の変化を踏まえて考察する。

仕事関数仮説では、接触電位差 (仕事関数の差) が大きいほど帯電は大きくなる。Ni や Cu では表面改質による電荷発生量の減少が小さかったことから、接触電位差はあまり変わらず、すなわち AFG-HF 面の等価的な仕事関数は AFG 面とあまり変わらないと考えなければならない。この場合、Al は仕事関数が小さいため、AFG 面から AFG-HF 面に移るときの接触電位差の変化は相対的にもっと小さくなることとなり、すなわち電荷発生量の変化はより小さくなるはずである。これは実験結果と矛盾する。他方、Al での電荷発生量の AFG-HF 面での大幅な減少を説明するには、AFG-HF の等価的な仕事関数が AFG の値よりも小さくなり、Al との接触電位差が大幅に小さくなったと考えなければならないが、その場合は Cu や Ni と AFG-HF との接触電位差は相対的により大きく変化することとなり、電荷発生量は Al に比べても大きく減少しなければならなくなるため、矛盾が生じる。Al で電荷発生量の変化が最も大きかったことから、金属の仕事関数に基づく接触電位差によって説明することは困難である。したがって、本研究で実施した実験試料については、仕事関数の影響はあまり大きくないと考えられる。

HF 処理により AFG 表面の O 原子と Si 原子が減少し、F 原子や Al 原子が増加する程度は、処理の条件や表面研磨によって制御できる²⁾。静電気が低減する原因はガラスの化学組成にもあると考えられるため、表面処理を制御することで静電気の減少率を変えられる可能性がある。例えば、アルミニウムとの摩擦電気について、ガラスの表面改質を進めていくと、減少率がある値に収束するのか、0 になるのか、または、電荷の移動が逆転して極性が反転するのか、などの可能性があげられる。他の金属との実験も加え、表面改質による静電気特性の変化が明らかになれば、接触や摩擦による電荷分離の原因を究明する上で大きな手掛かりになると期待できる。

実用面では、ステンレスと無アルカリガラスの電荷密度の推定値 $1.0\text{-}2.0 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$ と比べて、無アルカリガラスをフッ化水素ガスで表面改質し、金属材料としてアルミニウムを選定すれば、 $0.99\text{-}1.98 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ と摩擦電気の発生を低減できることが分かり、静電気障害問題の解決に結びつく技術の開発に進展があったと言える。摩擦による電荷分離のメカニズムはまだ解明されていないが、本研究で発見された改質表面の静電気特性は工業的応用への可能性が十分にある。

5. まとめ

気体放電による中和や漏洩による帯電緩和を排除するため、真空中で摩擦電気の発生量を測定した。無アルカリガ

ラスにフッ化水素を暴露して表面の酸素原子をフッ素原子、ケイ素原子をアルミニウム原子にそれぞれ一部置き換えた改質表面にすることで、金属との摩擦による電荷の発生量が減少することが明らかになった。減少する割合は金属の種類に依存し、本研究ではアルミニウムが最も減少した。暴露によってできたナノサイズの表面粗さは、マイクロサイズの接触面積を有する摩擦における電荷発生量には影響しなかった。電荷発生量が増える原因はガラス材料の化学的な作用が有力であり、加えて金属の物性も大きく関与していることが示唆された。原因を究明するために、試験する金属試料の種類を増やし、表面改質の程度を調整したガラス試料を用いた実験が必要である。

参考文献

- 1) Y-T. Lin, G. Agnello, M. Link, Y. Guo, A. N. Zoba and A. Antony: Water Adsorption Isotherm and Surface Conductivity of Boroaluminosilicate Glasses. *Langmuir*, **40** (2024) 1658
- 2) Y. Ono, Y. Hayashi, S. Urashima and H. Yui: Glass etching with gaseous hydrogen fluoride: Rapid management of surface nano-roughness. *Int J Appl Glass Sci.*, **13** (2022) 676
- 3) G. Agnello, J. Hamilton, R. Manley, E. Streltsova, W. LaCourse and A. Cormack: Investigation of contact-induced charging kinetics on variably modified glass surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **356** (2015) 1189
- 4) A. E. Wang, I. Greber and J. C. Angus: Contact charge transfer between inorganic dielectric solids of different surface roughness. **101** (2019) 103359
- 5) 北林宏佳, 藤井治久, 大石貴之: 金属ステージと TFT-LCD 用ガラスの接触帯電特性. 静電気学会誌, **22** (1998) 253
- 6) T. Miura: Observation of charge separation and gas discharge during sliding friction between metals and insulators. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **646** (2015) 012057
- 7) C. Xu, B. Zhang, A. C. Wang, W. Cai, Y. Zi, P. Feng and Z. L. Wang: Effects of metal work function and contact potential difference on electron thermionic emission in contact electrification. *Adv. Funct. Mater.*, **29** (2019) 1903142
- 8) A. C. Antony, D. Thelen, N. Zhelev, K. Adib and R. G. Manley: Electronic charge transfer during metal/SiO₂ contact: Insight from density functional theory. *J. Appl. Phys.*, **129** (2021) 065304
- 9) J. Huang, F. Lin and C. Hina: Density-functional-theory approach to determine band offsets and dielectric breakdown properties across metal/crystal oxide and metal/amorphous oxide interfaces: A case study of Al/SiO₂. *Appl. Surf. Sci.*, **483** (2019) 616
- 10) D. J. Lacks, and R. M. Sankaran: Contact electrification of insulating materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 453001
- 11) 新版 静電気ハンドブック 第1版, 静電気学会, p. 1239, オーム社 (1998) ISBN 4-274-03510-7
- 12) 安田興平, 井川信彰, 林 泰夫: ディスプレイ用ガラス基板, 及びディスプレイ用ガラス基板の製造方法. 特許第 6801499 号, 2018 年 08 月 30 日公開
- 13) 三浦 崇: 金属と絶縁体の摩擦による電荷分離とマイクロギャップ放電による帯電緩和効果の測定. *J. Vac. Soc. Jpn.*, **57** (2014) 167
- 14) K. Yasuda, Y. Hayashi and T. Homma: *ACS Omega*. **9** (2024) 12204
- 15) 三浦 崇: アルゴン中でのマイクロギャップ放電による摩擦帯電緩和の効率. 静電気学会誌, **43** (2019) 8
- 16) 三浦 崇: 高真空下での静電気現象 - 大気圧から真空に至るまでの摩擦帯電について -. 静電気学会誌, **43** (2019) 56
- 17) K. E. Byun, Y. Cho, M. Seol, S. Kim, S. W. Kim, H. J. Shin, S. Park and S. Hwang: Control of Triboelectrification by Engineering Surface Dipole and Surface Electronic State. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 18519
- 18) J. Lowell and A. C. Rose-Innes: Contact electrification. *Adv. Phys.*, **29** (1980) 947
- 19) 北林宏佳, 武藤浩隆: 等価の仕事関数に基づく電子機器搬送工程の帯電抑制技術. 静電気学会誌, **31** (2007) 14
- 20) 物理学辞典, p. 2385, 培風館 (1992) ISBN 4-563-02093-1
- 21) 中島嘉之, 石地 徹, 中野信夫, 宇田応之: 接触電位差法による金属仕事関数の大気中連続測定. 表面技術, **51** (2000) 861