

平成 28 年度
埼玉大学 大学院 理工学研究科
理工学専攻 人間支援・生産科学コース
博士論文

シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性
向上に関する研究

Study on Improvement of heat resistance
of silica-aggregate electrets

指導教員 蔭山 健介 教授

14DH002

呉 晨燁

目次

第1章 緒言	4
• 1-1 背景	4
• 1-1-1 エレクトレット	4
• 1-1-2 エレクトレットの耐熱性における問題点	6
• 1-2 シリカエレクトレット	7
• 1-3 シリカ凝集体エレクトレット	8
• 1-4 静電噴霧エレクトレット	10
• 1-4-1 従来の静電噴霧法	10
• 1-4-2 静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレット	11
• 1-5 目的	13
第2章 静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレットの作製と電荷保持特性の評価	14
• 2-1 背景	14
• 2-2 実験方法	15
• 2-2-1 実験材料	15
• 2-2-2 静電噴霧法楕形電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作	17
• 2-2-3 静電噴霧法ゲージ電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作	18
• 2-2-4 静電噴霧法グリッド電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作	19
• 2-2-5 静電噴霧法によりシリカ凝集体エレクトレットの表面電位測定	20
• 2-2-6 静電噴霧法によりシリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験	21
• 2-3 実験結果と分析	23
• 2-4 結論	32
第3章 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に及ぼす凝集体形状の影響	33
• 3-1 背景	33
• 3-2 実験方法	34
• 3-2-1 実験材料	34
• 3-2-2 静電噴霧法 ES (Electrostatic spraying) でシリカ凝集体エレクトレットを作成	34
• 3-2-3 手動液滴形成させる方法 MD (Manual droplet formation) でシリカ凝集体エレクトレットを作成	34
• 3-2-4 シリカ凝集体エレクトレットの表面電位測定	36
• 3-2-5 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験	38
• 3-2-6 写真分析によりシリカ凝集体のパラメタの測定	38
• 3-3 実験結果と分析	41
• 3-4 結論	57
第4章 帯電方法と濡れ性を改善したコロイダルシリカを用いたシリカ凝集体エレクトレットの作製と特性評価	58
• 4-1 背景	58
• 4-2 実験方法	60
• 4-2-1 実験材料	60
• 4-2-2 シリカ塗布直後にコロナ放電で液滴チャージの SC 法 (Spraying colloidal silica and charging droplets) でシリカ凝集体エレクトレットを作成	60

・ 4-2-3 グリセリンを塗布後に SC 法を行うことの GSC 法(Glycerin pre-coating before SC)でシリカ凝集体エレクトレットを作成.....	62
・ 4-2-4 グリセリンとシリカの混合溶液塗布の MC 法(Spraying mixed solution and charging droplets) でシリカ凝集体エレクトレットを作成	64
・ 4-2-5 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験.....	65
・ 4-3 実験結果と分析.....	66
・ 4-4 結論.....	90
第 5 章 結言	91
参考文献.....	94
謝辞.....	95

第 1 章 緒言

・ 1-1 背景

・ 1-1-1 エレクトレット

エレクトレット(Fig.1-1)は高分子フィルムなどに電荷が付着し帯電している物質である[1, 2]。帯電を持続することにより内部で分極が生じ、外部に電界を発生することができる。エレクトレット部に使用される高分子フィルムは主にフッ素樹脂が多い、代表的なものに PTFE(ポリテトラフルオロエチレン),PFA(テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)(Fig1-2),FEP(テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体)等がある。他にも一般的なプラスチックに比べ、熱に強い（耐圧性）、薬品に強い（耐薬品性）、接着しにくい（非接着性）、滑りやすい（低摩擦性）、などの特徴がある。特に PFA は同じフッ素樹脂の PTFE よりも極薄で溶着が容易で FEP よりも融点が高い。エレクトレットを応用した製品の例として、携帯電話などの小型のマイクに使われるエレクトレットコンデンサマイクロフォン（ECM）、エレクトレット発電機、集塵フィルター、X 線検査機などが挙げられ工業界で幅広く利用されている[2, 3]。

一般的なエレクトレットの作製方法として、絶縁性、誘電性の高い高分子フィルムなど（PFA,PTFE など）にコロナ放電によって電荷をチャージする方法がある[4]。この方法で作成されるのはフッ素樹脂フィルムエレクトレット。コロナ放電の概要を Fig.1-3 に示す。負の針電極ともう一方の正の電極の間に高い電界をかけることによって、空気中の分子から電子が放出される。放出された電子は電界によって加速し、他の分子に衝突することによって再び電子が放出される。電界によって電子は正極側に加速され高分子フィルムに衝突することによって、電荷を付加し高分子フィルムをエレクトレット化する。またグリッド電極とフィルム間の電位差がゼロになると、それ以上フィルムに電荷が付加されないため、グリッド電極の電圧を変えることによってゲート電圧と同等の表面電位をフィルムに付加することが出来る。

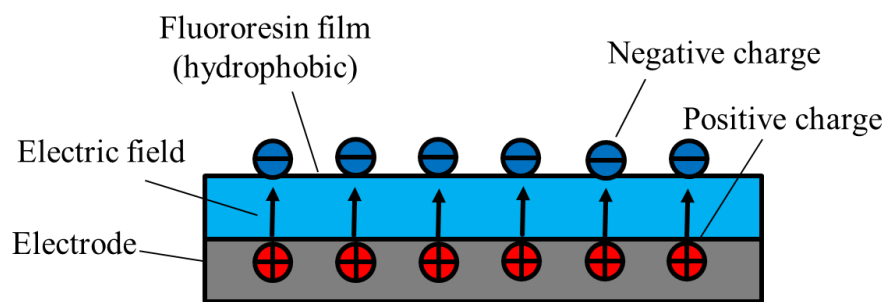


Fig.1-1 Schematic structure of electret

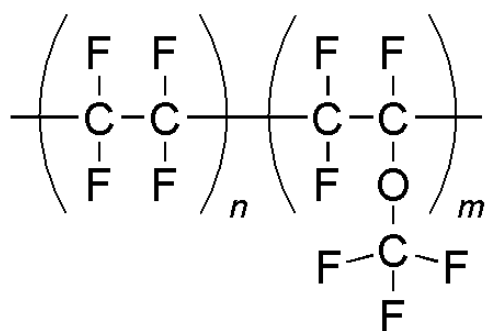


Fig.1-2 Chemical formula of PFA

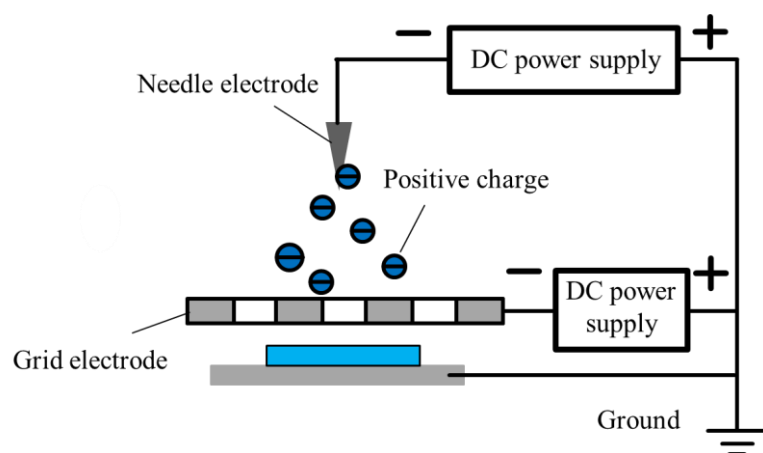


Fig.1-3 Schematic structure of corona discharge

・ 1-1-2 エレクトレットの耐熱性における問題点

エレクトレットを利用した製品（例えば ECM など）が一つの部品として工業製品に利用される場合などにはプリント基板（電子部品を固定して配線するためのもの）にはんだ付けをし、実装する必要がある。プリント基板にはんだペースト（はんだの粉末にフラックスを加えて、適当な粘度にしたもの）を印刷し、その上に部品を載せてから熱を加えてはんだを溶かす方法。SMT（表面実装技術）と呼ばれ、表面実装型の部品に用いる。部品の小型化・高密度実装化の進展に伴い、この方式が主流となり、改良が行われている。

しかし、はんだ付けはリフロー炉での加熱が必要である。リフロー炉での加熱によりはんだを溶かし、部品を基板に固定するという流れである。はんだが溶けるまで、短時間に 250~260℃（リフロー温度）で加熱する。そのため、はんだ以外の基盤や部品の耐熱性が重要になってきている。だが、リフロー温度で加熱すると高分子フィルムのエレクトレット表面の電荷が拡散し（Fig.1-4）、表面電位の大きさが減少してしまう。(1-1) 式で表される電荷保持率が大幅に低下してしまうという問題点がある[5]。

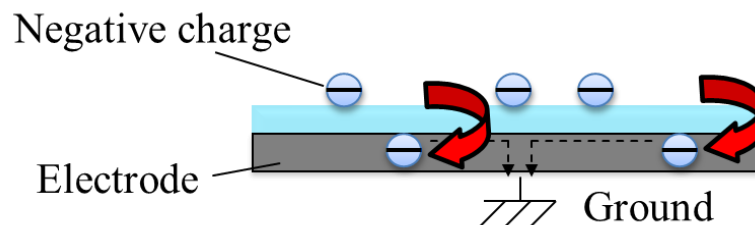


Fig.1-4 Degradation of the charge retention of the electret

$$\text{電荷保持率 } Re = \frac{\text{表面電位の大きさ } V[kV]}{\text{初期表面電位の大きさ } Vi[kV]} \quad (1-1)$$

・ 1-2 シリカエレクトレット

フッ素樹脂フィルムエレクトレットの問題点は耐熱性が弱い。そこで耐熱性に優れるシリカ(SiO_2)を考える。シリカという呼び名のほかに無水ケイ酸、ケイ酸、酸化シリコンと呼ばれることもある、工業分野では主に吸湿性があるので乾燥剤や研磨剤として利用されている。放電により、シリカに電荷を付着することで、エレクトレット化する場合、シリカエレクトレットと呼ばれる (Fig.1-5)。

シリカを用いたエレクトレットの研究が数多く行われたが、耐湿性に劣ることが問題となった。これは、Fig.1-6 のようにシリカは親水性であるためシリカ表面に水分子が吸着することで表面方向へ電荷が拡散することが原因と考えられる。エレクトレットとして、シリカは高い絶縁性と耐熱性のメリットがありますが、弱い耐湿性のデメリットもある。

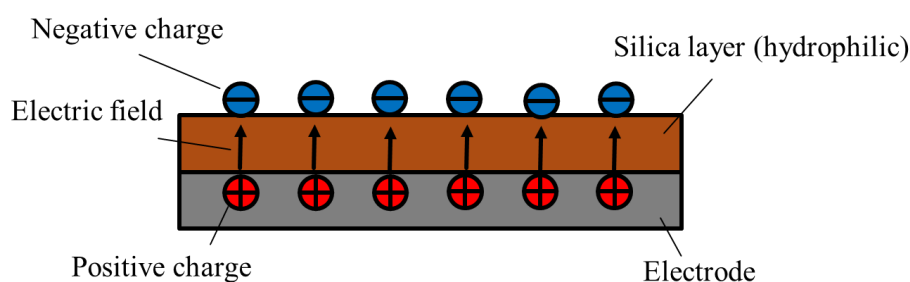


Fig.1-5 Schematic structure of silica electret

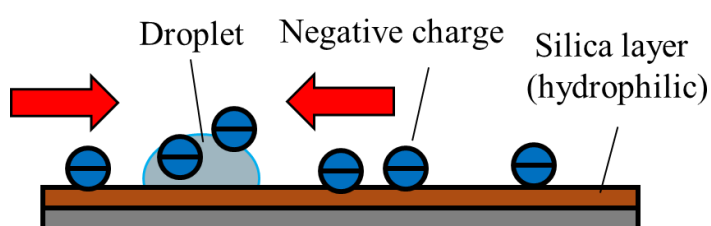


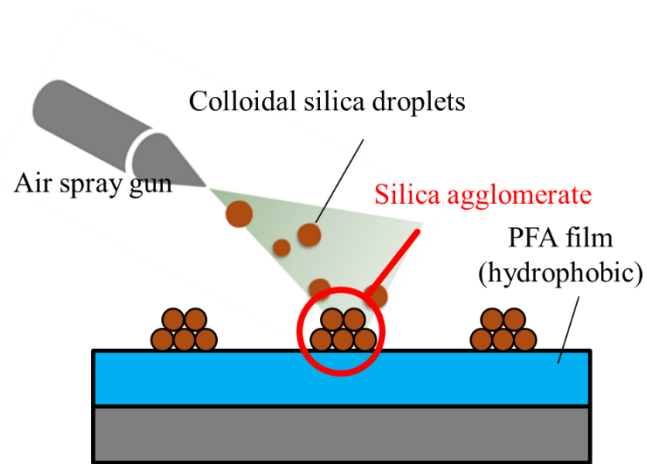
Fig.1-6 Schematic structure of droplets diffusion along the surface of the hydrophilic silica electret

・1-3 シリカ凝集体エレクトレット

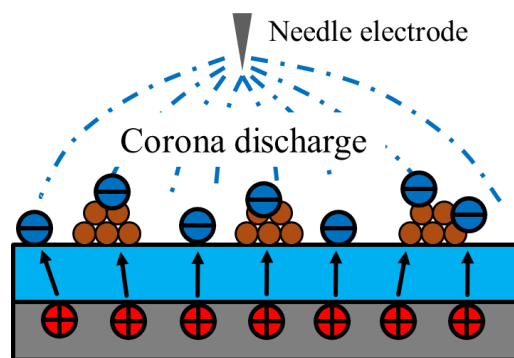
本研究室はシリカを孤立させて疎水性の PFA フィルム上で独立した状態とすることで、シリカからの電荷の拡散を防ぐことを考えた[6]。この研究に用いられたシリカ凝集体とはコロイダルシリカスプレーなどで塗布し、乾燥して得られるシリカ微粒子のコロイド結晶のことである。そしてシリカ凝集体を塗布後、PFA フィルムにコロナ放電でエレクトレット化した場合、シリカ凝集体エレクトレットと呼ばれる。

具体的に、まず Fig.1-7(a)のようにコンプレッサーとエアスプレーガン（SPRAY-WORK 株式会社タミヤ）を使用しコロイダルシリカ（20L，日産化学）を噴射させて行う塗布方法である。噴射量や噴射時間を変化させることにより塗布されるシリカ凝集体の大きさや質量，間隔などを変化させることができる。シリカ凝集体はランダムに塗布され，凝集体の大きさなどにもばらつきが生じる。塗布されたシリカは半球形をしており，コロイド結晶構造の状態にあると考えられる。次に Fig.1-7(b)のようにコロナ放電によって負電荷をチャージさせる。グリッド電極を利用しシリカ凝集体エレクトレット表面電位の大きさを簡単に制御できる。今までの研究により，シリカ凝集体をコロナ放電によりエレクトレット化することで，フッ素樹脂エレクトレットより耐熱性が向上することを明らかにした[6]。

しかしこの方法では，シリカ凝集体を塗布後にチャージするため，シリカ凝集体だけではなく PFA フィルム上にも電荷が存在してしまう。リフロー温度(約 250～260℃)の時，Fig.1-8 に示すように，シリカ凝集体に存在する電荷の拡散は防ぐことができるが，PFA フィルム上に存在する負電荷が拡散し，耐熱性も劣化する。シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性能を更なる向上させるため，電荷をシリカ凝集体に集中することが重要と考える。そこで著者らは静電噴霧法を用いて PFA フィルム上に負に帯電したコロイダルシリカを塗布することを考えた。



(a)



(b)

Fig.1-7 Schematic structure of production of silica-aggregate electret

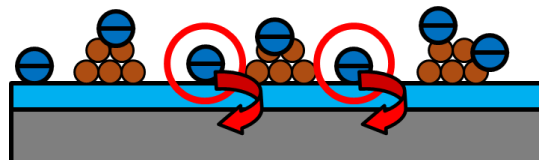


Fig.1-8 Schematic of electret with silica agglomerates

- 1-4 静電噴霧エレクトレット

- 1-4-1 従来の静電噴霧法

従来の静電噴霧法は薄膜形成法の一つである。これは液体に高電圧に印加することで得られる微細液滴を堆積させ、薄膜を形成する方法である。静電噴霧法は金属薄膜の形成、金属酸化物の作製など工業的に様々な分野で応用されている[7,8]。

Fig.1-9 に示すように数 kV 程度の高電圧を有機溶液に印加して、正に帯電させたポリマー溶液をスプレー状に噴射する現象を利用した方法である。ポリマー溶液を充填したプラスチックシリンジの先端にある金属ノズルに高電圧を印加すると、静電気力でポリマー液滴が噴射させる。噴射されたポリマー液滴は全て正に帯電しているので、液滴同士がクーロン反発力によって微細化を繰り返しながら空間に広がっていく。一定以下の大きさに微細化された有機液滴は溶媒が蒸発した状態で電極に到達して薄膜を形成する。

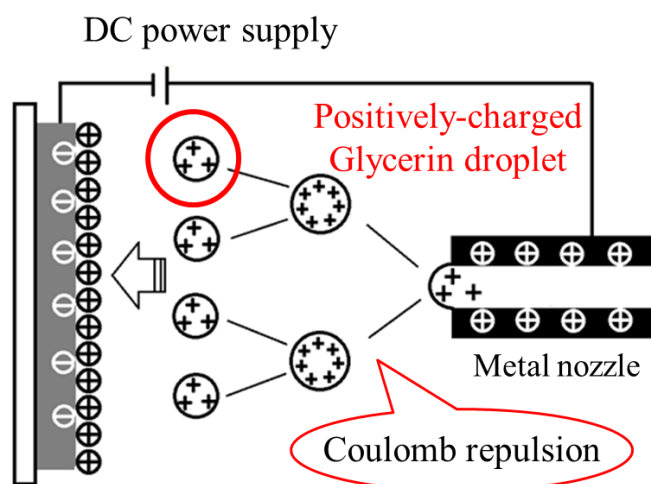


Fig.1-9 Schematic structure of electrostatic spraying method

・1-4-2 静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレット

疎水性のフッ素樹脂フィルムを利用して作成したエレクトレット(Fig.1-10(a))は表面実装におけるはんだ付けの過程でリフロー温度(約 250℃)において電荷が拡散してしまい、電荷保持率が大幅に減少してしまう、耐熱性が弱いという問題がある。そこで絶縁性、耐熱性に優れるシリカ(SiO_2)を応用することが考えられ、耐熱性が強いシリカエレクトレットを作成したが、耐湿性に劣るという特性もある(Fig.1-10(b))。本研究室ではシリカを孤立させて疎水性の PFA フィルム上で独立した状態とすることで、シリカからの電荷の拡散を防ぐ、シリカ凝集体エレクトレットを作成した (Fig.1-10(c))。フッ素樹脂フィルムエレクトレット以上の耐熱性ができたが、更なる向上できると考える。

本研究は Fig.1-11 に示すように、静電噴霧法を用いて負電荷が付着したコロイダルシリカ液滴をフッ素樹脂フィルム上に塗布することにより、負電荷がシリカ凝集体に集中するエレクトレットを作成した。この手法ではフッ素樹脂フィルム表面には負電荷は存在しないため、耐湿性を維持すると同時に耐熱性は従来のシリカ凝集体エレクトレットより上昇すると考えられる。

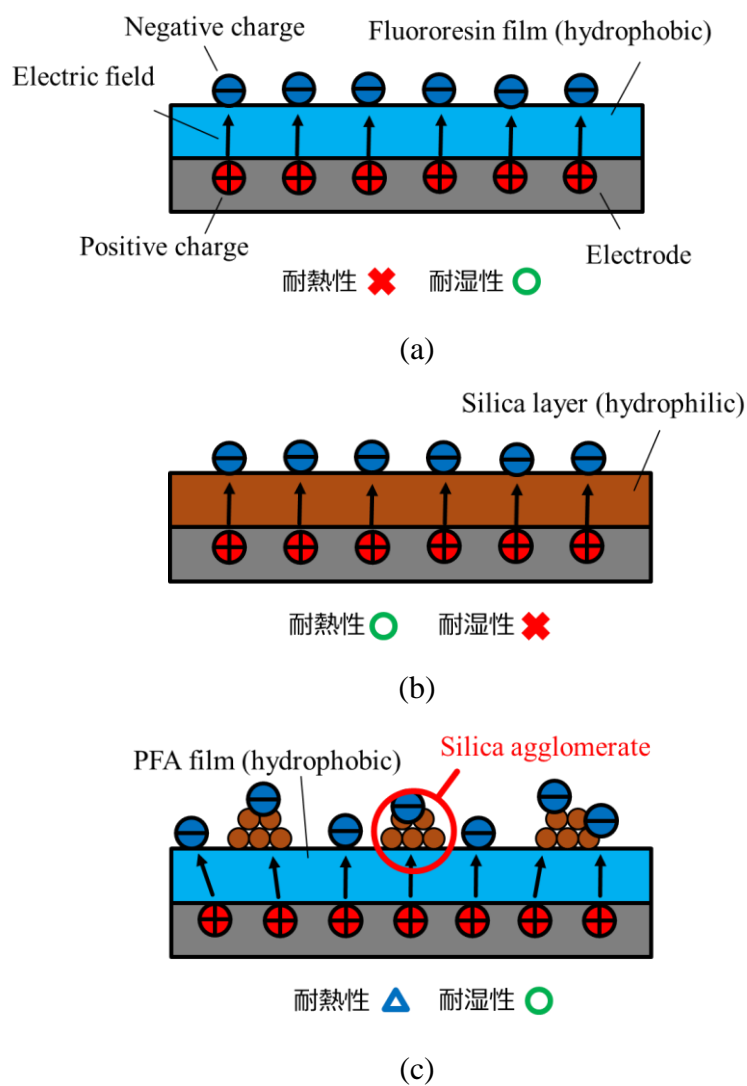


Fig.1-10 Schematic of silica aggregate electret film by the electrostatic spray

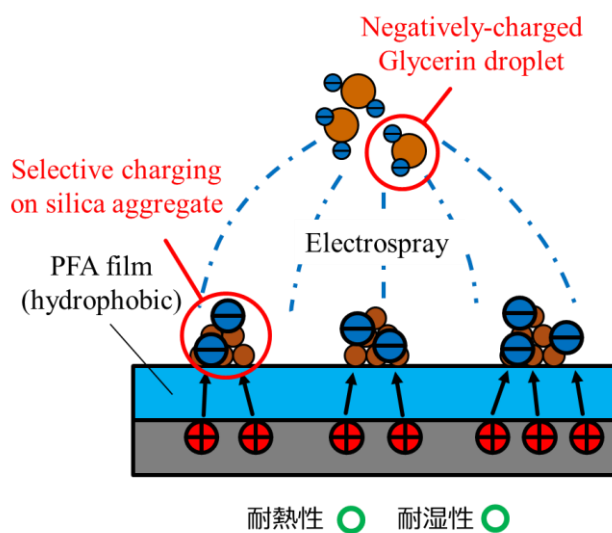


Fig. 1-11 Photograph of silica aggregate electret film by the electrostatic spray

・ 1-5 目的

エレクトレットはエレクトレットコンデンサセンサ（以下 ECS）として、マイクロフォンとして広く利用され、超音波センサ、環境発電などの研究も行われている[2, 3]。これらの ECS は基板に実装する際、耐リフロー性を有する必要があるため、エレクトレットの耐熱性の向上が不可欠となる。そして、シリカ凝集体エレクトレットは、コロイダルシリカの塗布だけで耐熱性の改善が可能で、簡便に製造できる点が大きな長所となる。しかし、シリカ凝集体エレクトレットを実用化するためには、シリカ凝集体によるエレクトレットの耐熱性が向上するメカニズムを解明することで、さらにリフロー温度（約 250～260℃）における耐熱性を向上させることが必要である。さらに、ECS は、エレクトレットを電極間に挟み込んだ構造となっているが、この際の電極間ギャップはマイクロフォンとして使用する場合 20 μ m 以下となるのが一般的である。そのため、このような ECS にシリカ凝集体エレクトレットを用いるためには、シリカ凝集体の高さを低減することも望まれる。

そこで、本研究の主な目的は以下の通りである。

- (1) 静電噴霧法を用いることで選択的にシリカ凝集体を帯電させたシリカ凝集体エレクトレットを作製するにあたり、安定的に電荷を保持できる最適な静電噴霧手法を開発する。
- (2) シリカ凝集体による耐熱性向上のメカニズムの解明のために、シリカ凝集体の形状パラメタがエレクトレットの電荷保持特性に及ぼす影響を調べる。そして、どのような因子がシリカ凝集体エレクトレットの耐熱性向上に寄与しているかを明らかにする。
- (3) 帯電したコロイダルシリカの微細化を抑制することで、シリカ凝集体の微細化を防ぐとともに、グリセリンを用いてコロイダルシリカの濡れ性を改善することで、高さを減少させた扁平な形状のシリカ凝集体の形成手法を検討する。そして、これらの結果を利用して高い耐熱性を保持したシリカ凝集体エレクトレットの作製方法を開発する。

そして、これらの研究成果から、リフロー処理を行う基板実装 ECS に適用可能な高い耐熱性と、ECS のギャップに配置可能な扁平な形状を有するシリカ凝集体エレクトレットの作製する最適な方法について検討する。

第2章 静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレットの作製と電荷保持特性の評価

・2-1 背景

従来のシリカ凝集体エレクトレットはコロイダルシリカを塗布・乾燥してシリカ凝集体を形成後、チャージを行ってエレクトレット化する。そのため、シリカ凝集体だけではなくフッ素樹脂フィルム上にも負電荷が付着してしまう。その結果、リフロー温度まで加熱すると、フッ素樹脂フィルム表面近傍に捕獲された負電荷が拡散し、表面電位の低下を主な原因となる。一方、静電噴霧法を用いると負電荷をシリカ凝集体に選択的に捕獲させることができる。しかし、従来の静電噴霧法は本来液滴をナノレベルまで微細化して均一な塗布を行うための手法である。そのため、同様の手法をコロイダルシリカに用いると、微細なシリカ凝集体が均一にフッ素樹脂表面に形成されるため、コロイド結晶構造を有する孤立したシリカ凝集体を得ることはできない。また、従来の静電噴霧法は、フィルムの表面電位を制御することはないため、このままでは一定の表面電位を有するエレクトレットを得ることは困難である。

そこで、本研究では、静電噴霧法を応用したいくつかの手法を用いてコロイダルシリカのシリカ凝集体エレクトレットを作製した。そして、その耐熱性を調べることで、最適なシリカ凝集体エレクトレットの作製方法を検討した。

・2-2 実験方法

・2-2-1 実験材料

実験材料は PFA フィルムをアルミ板に溶着して作成した。まず厚さ $12.5\mu\text{m}$ の PFA フィルム(テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体, 潤工社)と市販のアルミニウム板(厚さ $100\mu\text{m}$)を共に $40\times 40[\text{mm}]$ の大きさに切り取った。そして、PFA フィルムとアルミニウム板の2つを積層させた。重ね合わせた材料を Fig 2-1 に示した小型真空蒸着機 (CU-4ST) を用いて溶着を行った。真空チャンバー内に設置されたハロゲンランプヒーター上のアルミナ板(厚さ 2.3mm , $50\times 50\text{mm}$)に作製した材料を乗せた。そこに被せるようにアーチ状のアルミニウム製の反射板(厚さ 0.2mm , $35\times 20\text{mm}$)を設置した。真空チャンバー内の圧力をポンプで低下させ、 $10[\text{Pa}]$ 以下になった状態で、ハロゲンランプヒーターにより加熱を行い、PFA フィルムをアルミ板に溶着させた。

溶着の前に、一回ハロゲンランプヒーターを 10 分間で予加熱した。次からサンプル溶着時間は 3~5 分間を目安に行った。チャンバー内での加熱をしすぎると PFA フィルムの劣化してしまい、耐熱性の低下を招いてしまうので適切な加熱時間が必要である。チャンバー内での加熱が終了後、チャンバーの蓋を開け、材料を取り出し、ホットプレートにより 400°C で約 10 秒間加熱を行った。



Fig.2-1 Vacuum deposition equipment

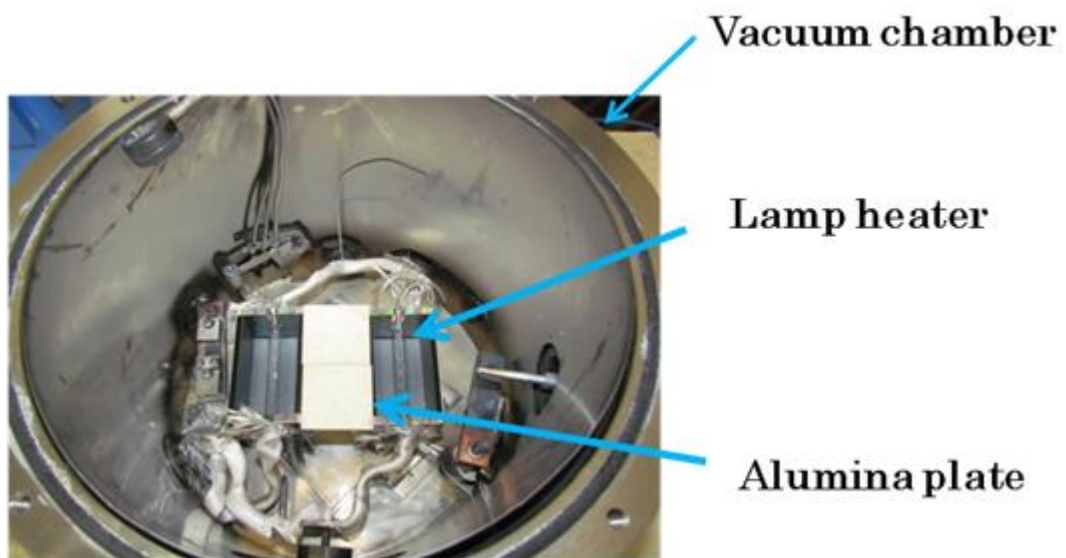


Fig.2-2 The inside of vacuum chamber

・2-2-2 静電噴霧法楕形電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作

以下三つの静電噴霧改良実験系を用いてシリカ凝集体エレクトレットを試みた。まず実験系 A 楕形電極タイプは Fig.2-3 に示すように、スプレーガンの前部にマスクを介してくし形電極を設置し、高圧電源ユニット (ESG3-30K01NSK1 エレメント有限会社) で-20KV を楕形電極に負荷してコロナ放電を生じさせた。次に、エアスプレーガン (SPRAY-WORK 株式会社タミヤ) を用いてコロイダルシリカ (20L, 日産化学) を霧化し、霧状のコロイダルシリカ液滴をサンプルに吹き付けた。その際、コロナ放電により液滴を負に帯電させた。液滴をできるだけ帯電させため、スプレーガンとコロナ放電帯の間にマスクを介し、通過する液滴はコロナ放電帯に集中させた。そして、吹き付けたコロイダルシリカを自然乾燥させてシリカ凝集体エレクトレットとした。塗布時間を調節してエレクトレットの電位を $-0.4 \sim -0.7 \text{ kV}$ とした。楕形電極の 27 本針電極は 3 行 9 列の型式で排列した。理論上、針電極の数を増やすことにより、霧化したコロイダルシリカの液滴をもっと効率的に帯電させることも可能だった。帯電するシリカ液滴は静電力により、グラウンドに引つきられ、サンプルへ落ちる。帯電しないシリカ液滴の運動軌跡はほぼ直線なので、到達場所は帯電シリカの後ろになる。楕形電極とサンプルの間の距離 d は 18 から 28cm までに設定する。スプレーガンの塗布時間 T は 60 から 300 秒までに設定する。

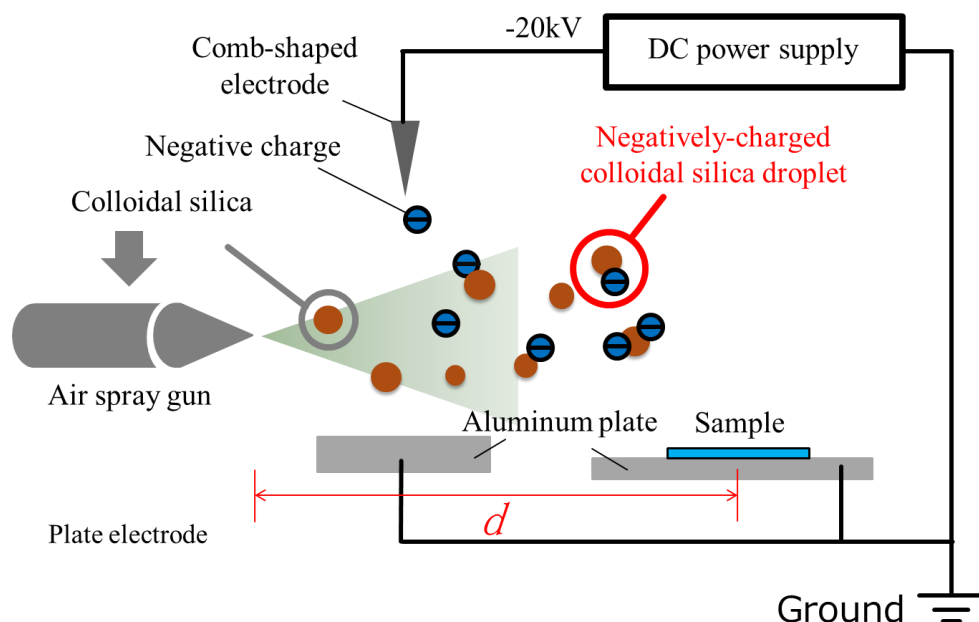


Fig.2-3 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using electrostatic spraying of comb-shaped electrode type.

・2-2-3 静電噴霧法ゲージ電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作

実験系 B ゲージ電極タイプは Fig.2-4 に示すように、高圧電源ユニットで-20KV に負荷したスプレーガンの前方にリング電極を設けることで、効率的に液滴を帯電させた。リング電極の径は 5cm, 厚さは 2mm, 円心とスプレーガンノズルの距離は 1.5cm。次に、エアスプレーガンを用いてコロイダルシリカを霧化し、霧状のコロイダルシリカ液滴をサンプルに吹き付けた。金属のスプレーガンは-20kV に負荷したゆえに、コロイダルシリカ液滴はほぼ全部帯電したと考える。-20KV に負荷したスプレーガンとグラウンドに接続リング電極は近距離で強い電場を生じさせた。結果的に、液滴の帯電量も上昇した。そして帯電した液滴がサンプルに集中するように、サンプルの周囲に-2kV に負荷したケージ電極を設置し、周りから中央への電場を発生させる。ケージ電極は 10cm×10cm×10cm の立方体。スプレーガンノズルとサンプルの間の距離 d は 9 から 18cm までに設定する。 d が増大あるいは減少すると、サンプルに到達する帯電液滴の量が減少し、表面電位が低下する。スプレーガンの塗布時間 T は 15 から 60 秒までに設定する。

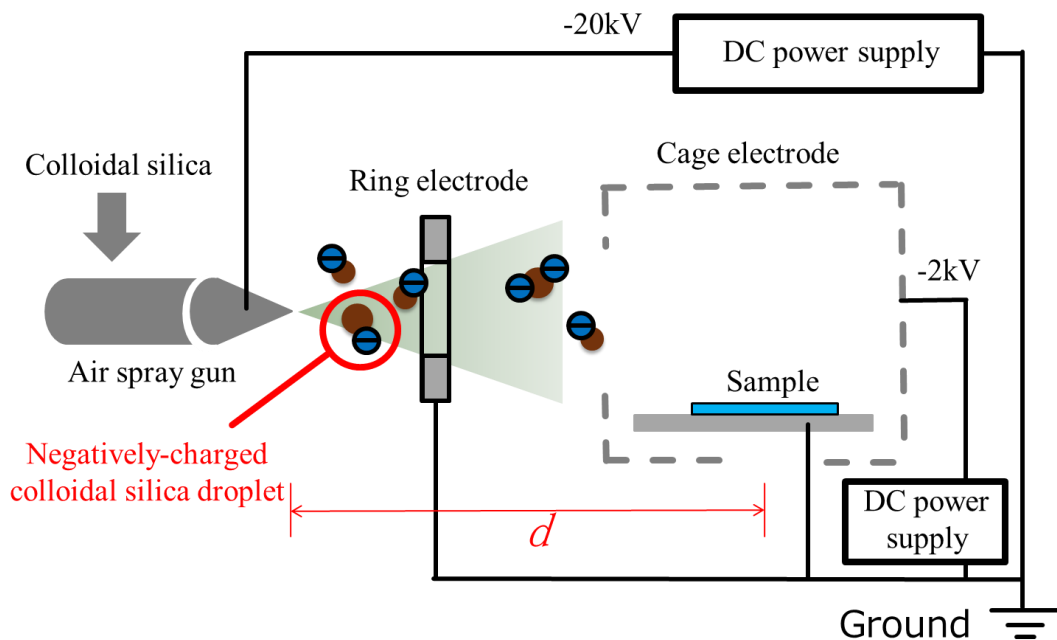


Fig.2-4 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using electrostatic spraying of cage-electrode type.

・2-2-4 静電噴霧法グリッド電極タイプでシリカ凝集体エレクトレットの製作

実験系 C グリッド電極タイプは Fig.2-5 に示すように、サンプルの上部に針電極を設置し、高圧電源ユニットで-20KV を針電極に負荷してコロナ放電を生じさせた。そしてエレクトレットの表面電位をコントロールするため、針電極とサンプルの間に-1kV に負荷したグリッド電極を設置した。この部分は一般のコロナ放電装置とは同じだった。この方法は放電前にまず、針電極放電なしの状態では、エアスプレーガンを用いてコロイダルシリカ液滴の吹き付けを開始する。その直後に、針電極に高圧を負荷し、コロナ放電により液滴を負に帯電させた。そして、吹き付けたコロイダルシリカを自然乾燥させてシリカ凝集体エレクトレットとした。スプレーガンノズルとサンプルの間の距離 d は 14 から 20cm までに設定する。スプレーガンの塗布時間 T は 6 から 15 秒までに設定する。

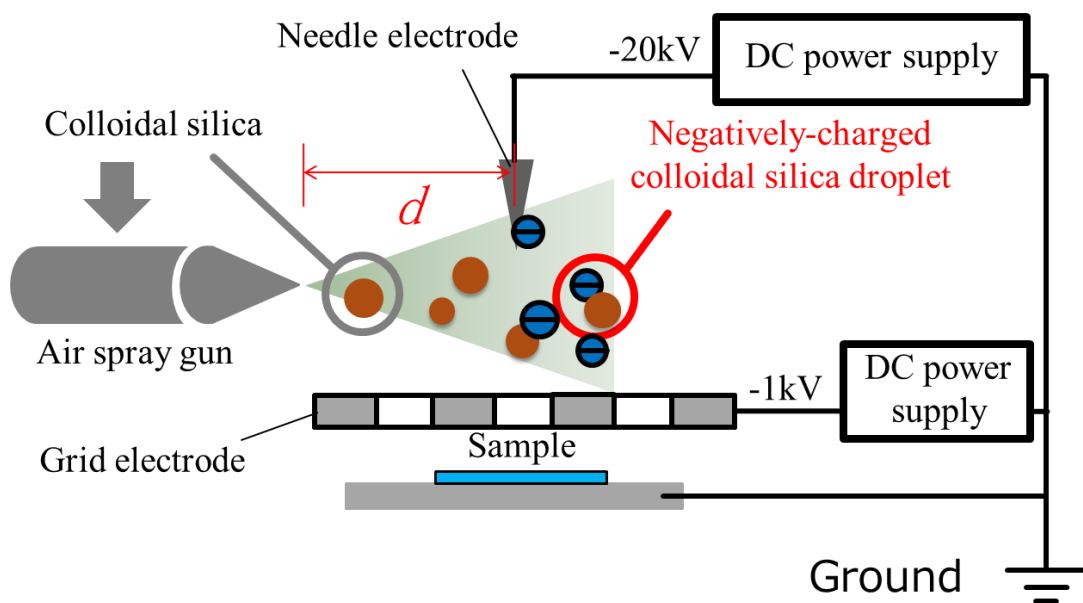


Fig.2-5 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using electrostatic spraying of grid electrode type.

・2-2-5 静電噴霧法によりシリカ凝集体エレクトレットの表面電位測定

表面電位の測定には静電電位計 ESD (ZJ-SD オムロン) を使用した。Fig.2-7 のように z 軸ステージの上に静電電位計を設置した。測定時にはエレクトレットをステージの上に置き、エレクトレットと表面電位計の距離が 5mm となるように設定した。測定される表面電位はエレクトレット表面の中央 25mm×25mm 範囲内の平均値である。直流電源 (GPR-100H05D, 株式会社インデックスジャパン) を用いて -1kV の電圧をかけたときに、センサとの距離が 5mm のときの電位を用いて校正した。

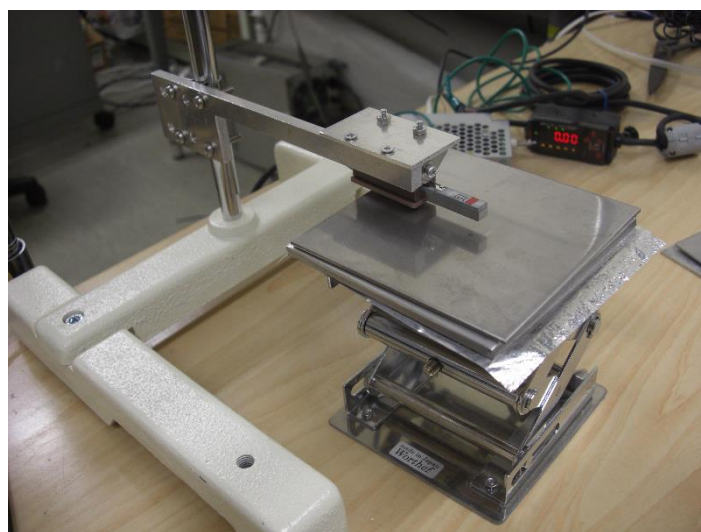


Fig.2-6 Electrostatic electrometer

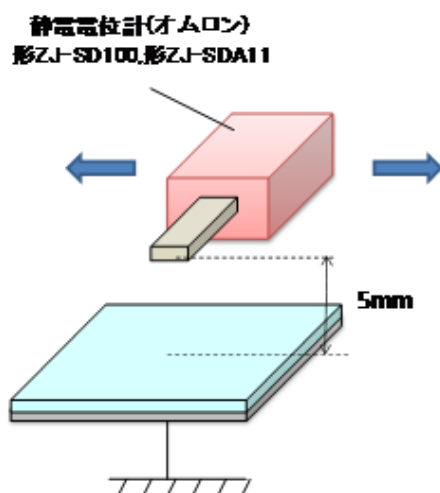


Fig.2-7 Schematic of electrometer

・2-2-6 静電噴霧法によりシリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験

加熱試験は Fig.2-8 に示すようにホットプレート上で行った。始めにサンプルをホットプレート上に乗せ、静電電位計 ESD を用いて表面電位の大きさを測定した。その時における表面電位の大きさを初期表面電位 V_0 とした。

サンプルとセンサの距離が 10mm の状態でエレクトレット上に重石となるアルミ板の治具（厚さ 3mm 穴径 ϕ 30mm）を乗せてサンプルを固定した。アルミ板の穴をシャーレ（高さ 15mm, ϕ 35mm）で塞ぎ、外界からの影響を防いだ。ホットプレート表面とサンプルの間にシース熱電対を設置し温度測定を行った。加熱温度はシース熱電対（径 1mm, K タイプ）を用いてホットプレート中心の温度を測定した。加熱試験の温度曲線の一例を Fig.2-9 に示す。100℃以上での昇温速度はおよそ 4℃/min として、サンプルを加熱し、静電電位計 ESD (ZJ-SD, オムロン) を用いて 5min おきに温度と表面電位 V_s の測定を行った。耐熱試験終了後、小型扇風機で約 100℃まで徐冷を行った。この一連の作業を耐熱試験 1 セットとして行った。

加熱実験に測定した表面電位の大きさ V_s と加熱前の初期電位 V_0 を利用して (2-1) 式で電荷保持率 Re を算出する、Fig.2-10 に電荷保持率 Re と温度 T の典型的な曲線であった。実験データ間の線形補間を用いて 250℃での電荷保持率 R_{250} を計算した（測定間隔が 5 分に固定されているため、250℃の実験データは得られなかった）。シリカ凝集体エレクトレットをセンサとして利用には、リフロー温度（250℃～260℃）を克服しなければならない。ゆえに、我々は 250℃での電荷保持率 R_{250} を利用し、サンプルの耐熱性能を評価した。

$$\text{電荷保持率 } Re = \frac{\text{表面電位 } V_s [\text{kV}]}{\text{初期表面電位 } V_0 [\text{kV}]} \quad (2-1)$$

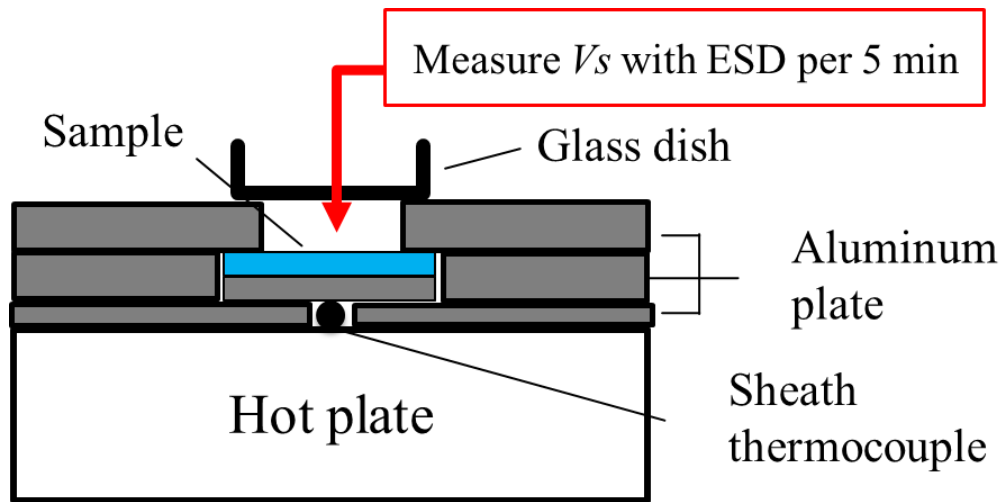


Fig.2-8 Experimental setup for heating test using hot plate

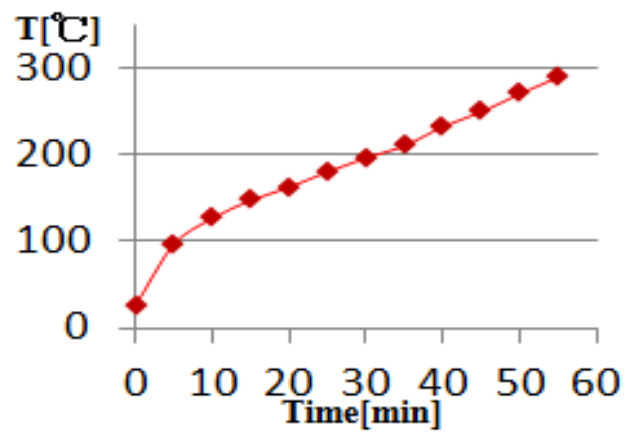


Fig.2-9 Typical temperature curve in heating test

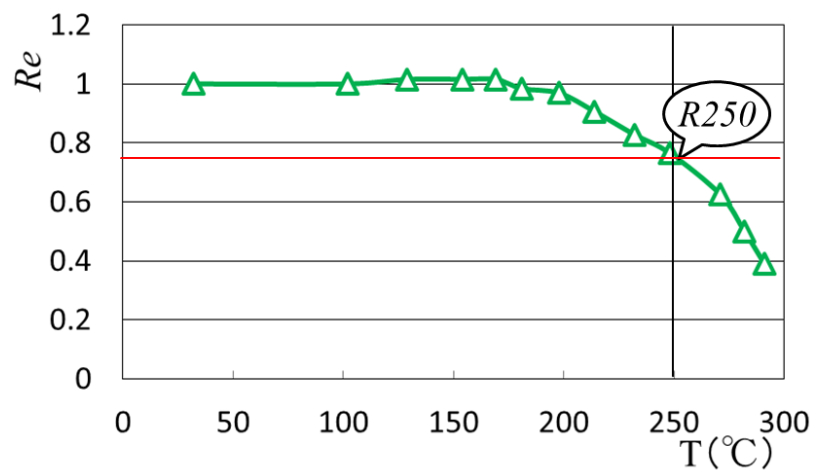


Fig.2-10 Typical Re behavior with temperature at heating test

・2-3 実験結果と分析

実験系 A 楕形電極タイプ、実験系 B ゲージ電極タイプ、実験系 C グリッド電極タイプ（以下は実験系 A, B, C で）を用いて、作製したシリカ凝集体エレクトレットの測定結果は以下に示す。Table.2-1 には作製した静電噴霧エレクトレットの実験条件と実験結果を示す。シリカ凝集体の塗布量 ms はサンプル塗付前とシリカ凝集体乾燥後の質量の差とした。初期表面電位 V_0 は静電電位計を使用して、シリカ凝集体作成後、加熱実験前の電位の大きさ。Fig.2-11~Fig.2-42 は各サンプルの実体顕微鏡による表面写真である。Fig.2-43~Fig.2-52 は各サンプル加熱実験の電荷保持率 Re と温度 T の関係曲線である。そして 2-2-6 に説明どおり、各サンプル 250℃での電荷保持率 R_{250} を計算した。

シリカ凝集体の塗布量 ms は、距離 d に依存性する。基本的に実験系 A と実験系 B の塗布量 ms が d の減少とともに増加する。それぞれ ms の最大値は、実験系 A の d が 23 cm ; 実験系 B の d が 18cm である時に得た。したがって、実験系 C の方がより大きな d 値の場合 ms の最大値が得られた。実験系 A, B, C では、噴霧方向はサンプル表面に平行であり、Fig.2-3, Fig.2-4 と Fig.2-5 に示すように帯電した液滴のみを引きつけた。実験系 A と B には、 d が帯電液滴の移動距離に意味する。 d の増大とともに、帯電液滴の大きさと速度が減少し、サンプルに引きつけられる可能性も減少した。実験系 C の放電部分はサンプルの上部であり、帯電液滴の移動距離と d は無関係だった。そして d が小さすぎて、液滴の大きさと速度が大きい。静電気力が液滴を引き付けるほど強くない場合、比較的重い液滴はサンプルに到達できなかった。

Fig.2-53 は Table.2-1 に示し、各方法で作製したサンプルのシリカ凝集体の塗布量 ms と初期表面電位 V_0 の関係を展示した。 V_0 はどのような方法を使っても ms に依存しなかった。その原因は液滴の帯電量が不均一、そして放電部からサンプルに直接的なコロナ放電の影響と思う。実験系 A には d が増大すると、サンプルに到達する液滴の中に帯電しない液滴の割合が上昇し、表面電位が低下した； d が減少すると、楕形電極からサンプル表面へ直接的なコロナ放電の可能性も増加し、表面電位が上昇するが、耐熱性が低下した。そして Fig.2-53 に示すように、実験系 A の V_0 は他の方法を用いた場合より小さかった。実験系 A の方法で塗布開始の直後、サンプルが負に帯電すると、スプレーガンから追加の帯電液滴の間に静電反発力が発生した。最終的に、サンプルの表面電位がある程度に到達する時、帯電した液滴は実験系 A でサンプルに引き付

けられなかった。一方、実験系 B は Fig.2-4 に示す通り、-2kV が負荷されたケージ電極によってより多く帯電液滴をサンプルに引き付けられたので、 V_0 が増強された。しかしながら、実験系 B で作成したサンプルには、 V_0 が制御されなかったので、Fig.2-53 に大きな散乱を示した。実験系 B には金属のスプレーガンに高電圧に負荷したので、噴霧した液滴がほぼ全部帯電すると考えるが、接触面積空気湿度などの原因で、液滴の帯電量が不均一、 V_0 は ms に依存しなかった。実験系 C は Fig.2-5 に示す通り、グリッド電極を用いて V_0 を制御することができた。最終的に、 $V_0 > 0.9kV$ のサンプルは、簡単で安定的に得られた。

Fig.2-11~Fig.2-42 は実験系 A、B および C を使用してサンプル上のシリカ凝集体を実体顕微鏡で観察した写真を示す。実験系 A および B を用いてサンプル上 $100\mu m$ を超える凝集体の周囲に小さなシリカ凝集体を分布させた。実験系 C で作成したサンプル上の微小シリカ凝集体の数を大幅に減少させた。Fig.2-3、Fig.2-4 と Fig.2-5 に示すように、実験系 A と B の帯電液滴は C より長い距離に移動した。これにより、液滴のクーロン反発力は、飛行中に溶液の蒸発によって高められた。最終的に、実験系 A と B の帯電液滴はクーロン爆発により、小さな液滴に分裂した[9, 10]。実験系 C を用いてサンプル上のシリカ凝集体は、完全に互いに分離されているので、研究目的のために望ましい分布を示した。

Fig.2-54 は Table.2-1 に示した実験系 C の $250^{\circ}C$ における電荷保持率 R_{250} とシリカ凝集体の塗布量 ms を示した。方法 C を用いたサンプルの R_{250} は、常に 57% より高い値を示した。加熱試験時にサンプルが 12.5 分間 $200\sim 250^{\circ}C$ の高温に曝された。ECM のリフロー処理中、この温度帯での加熱時間は、一般に 120 秒未満になるように設計される。加熱時間に比例する場合、実験系 C の R_{250} はリフロー処理時に 90% 以上でなると考える。凝集体が乾燥後コロナ放電で作成した従来のシリカ凝集体エレクトレットは同じ加熱実験中に、最大 0.62 平均 0.54 の R_{250} 結果が得た[6]。それに対して、実験系 C の R_{250} は最小 0.58 最大 0.8 平均 0.71 の結果があった。ゆえに、静電噴霧法（グリッド電極タイプ）は耐熱性の高いシリカ凝集体エレクトレットを得るための優れた技術であると結論付けることができる。

Table.2-1 Experimental conditions and experimental results of each method

Sample Code	実験条件			実験結果		
	実験系	d (cm)	塗布時間(s)	塗布量 ms (g/m ²)	初期表面電位 V_0 (kV)	$R250$
A1	A	25	120	7.33	0.42	0.74
A2	A	25	60	5.19	0.61	0.78
A3	A	25	60	5.32	0.55	0.65
A4	A	23	60	6.23	0.60	0.75
A5	A	23	120	12.71	0.77	0.72
A6	A	23	180	14.54	0.52	0.89
A7	A	20	120	13.78	0.70	0.80
A8	A	18	60	2.89	0.71	0.32
A9	A	18	120	6.43	0.74	0.63
A10	A	23	300	28.3	0.78	0.75
B1	B	9	15	2.74	0.59	0.70
B2	B	18	60	14.38	0.61	0.88
B3	B	18	45	14.41	0.73	0.80
B4	B	18	30	10.49	0.49	0.86
B5	B	18	45	10.87	0.51	0.85
B6	B	9	45	10.73	1.40	0.41
B7	B	9	30	6.39	1.27	0.35
B8	B	12	45	5.41	0.80	0.72
B9	B	15	60	9.23	0.88	0.82
B10	B	9	15	2.51	1.18	0.40
B11	B	12	45	5.41	0.75	0.80
B12	B	12	60	7.43	1.14	0.64
C1	C	14	6	8.33	0.99	0.69
C2	C	14	10	13.84	1.11	0.72
C3	C	20	6	5.76	1.00	0.74
C4	C	20	10	8.35	1.03	0.75
C5	C	18	10	9.9	1.05	0.68
C6	C	18	6	5.44	1.01	0.71
C7	C	18	8	6.79	1.01	0.73
C8	C	18	8	6.02	1.22	0.72
C9	C	18	7	3	1.21	0.6
C10	C	18	6	4.98	1.14	0.67

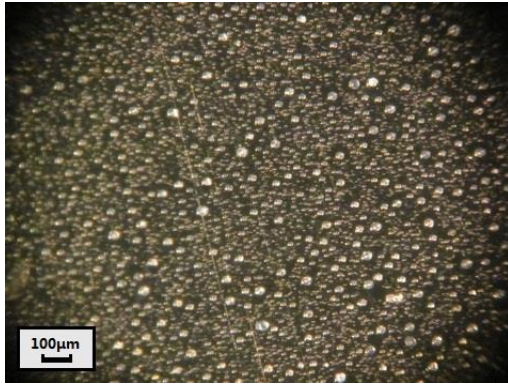


Fig.2-11 Samples A1

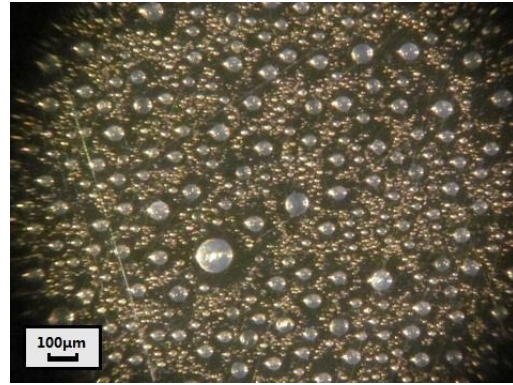


Fig.2-12 Samples A2

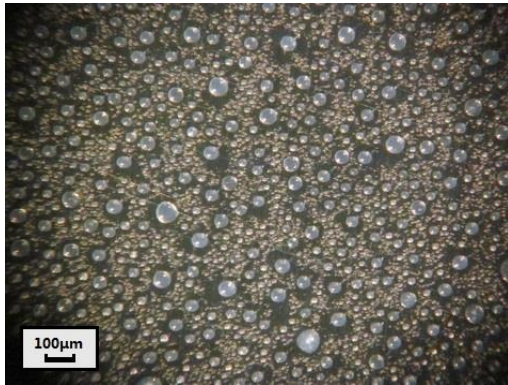


Fig.2-13 Samples A3

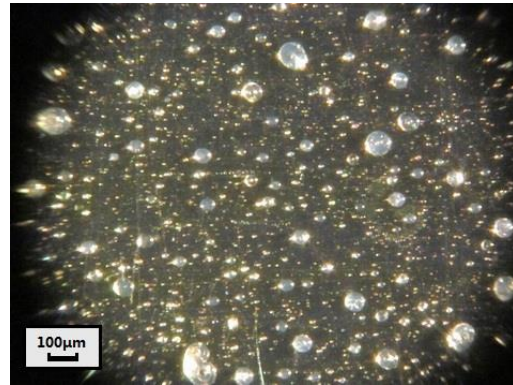


Fig.2-14 Samples A4

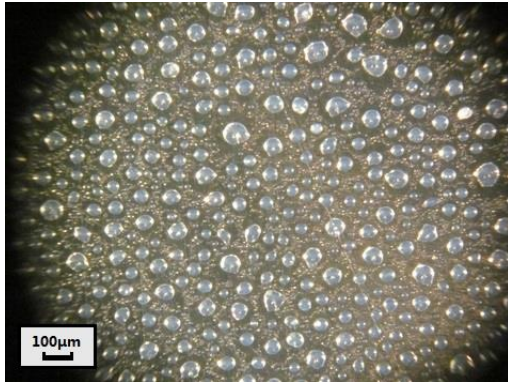


Fig.2-15 Samples A5

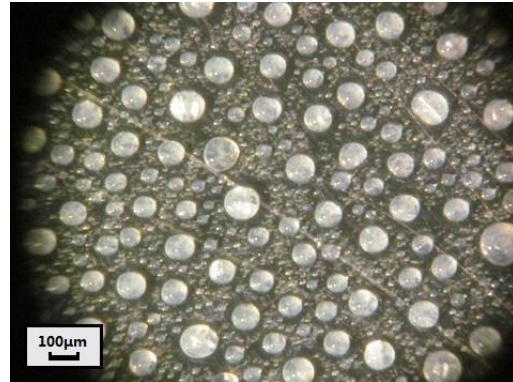


Fig.2-16 Samples A6

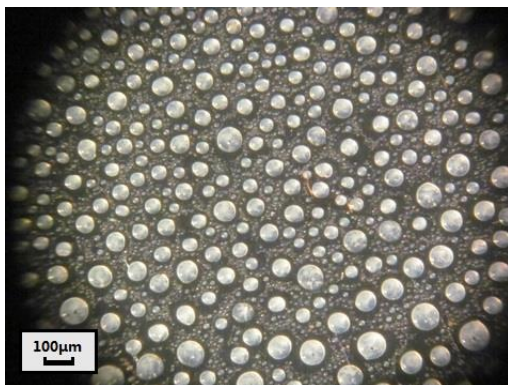


Fig.2-17 Samples A7

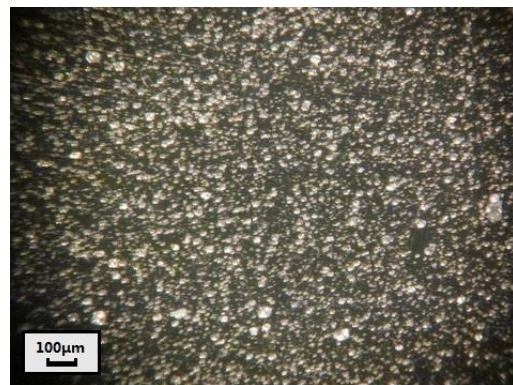


Fig.2-18 Samples A8

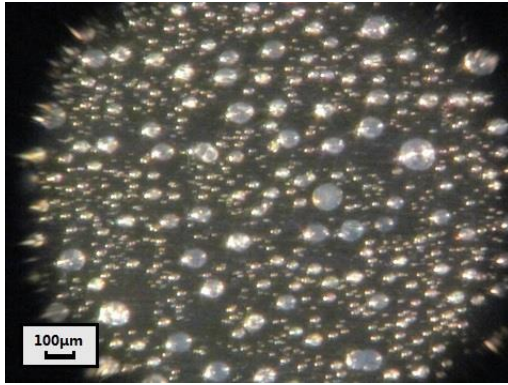


Fig.2-19 Samples A9

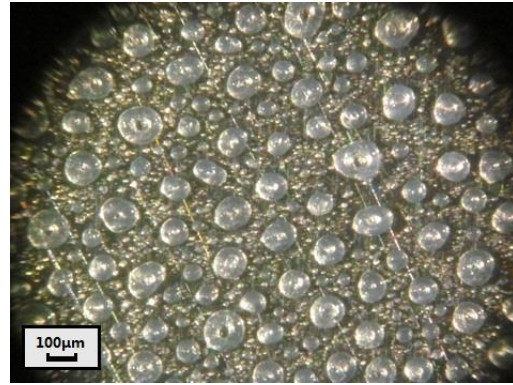


Fig.2-20 Samples A10

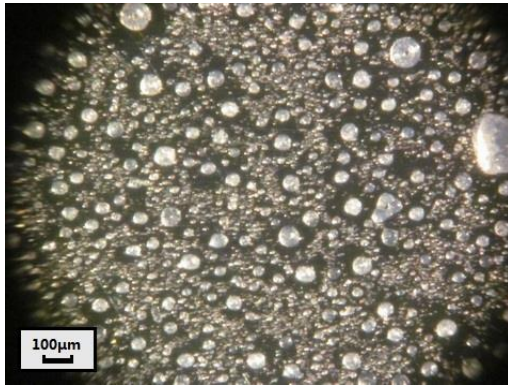


Fig.2-21 Samples B1

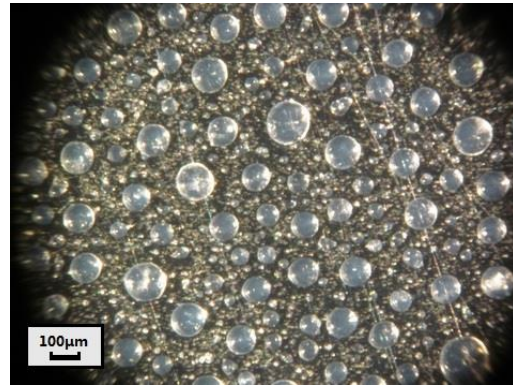


Fig.2-22 Samples B2

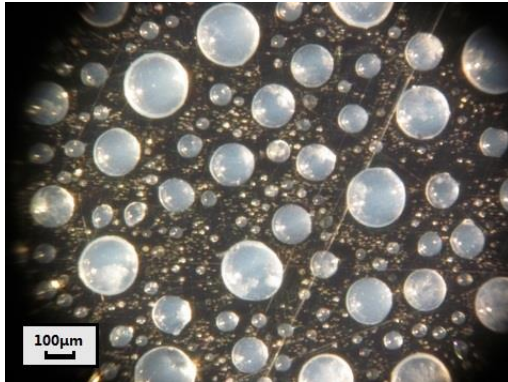


Fig.2-23 Samples B3

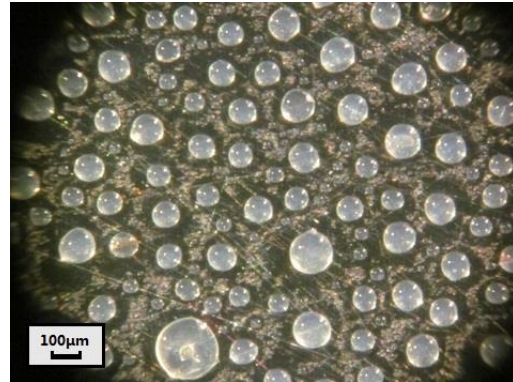


Fig.2-24 Samples B4

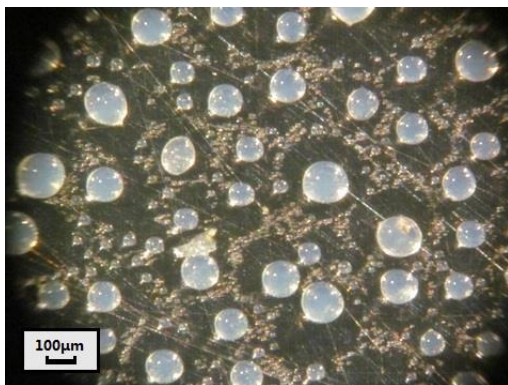


Fig.2-25 Samples B5

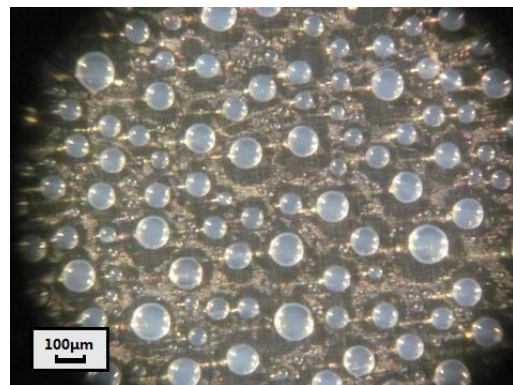


Fig.2-26 Samples B6

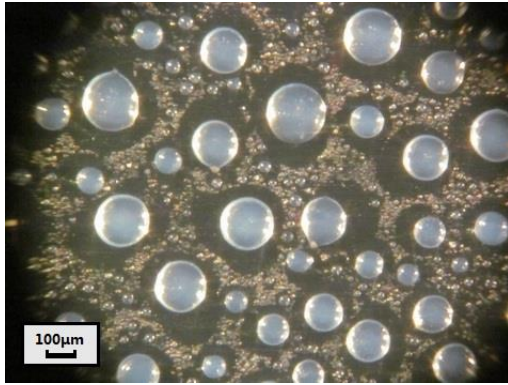


Fig.2-27 Samples B7

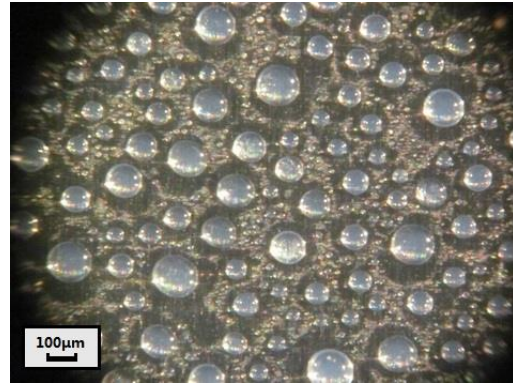


Fig.2-28 Samples B8

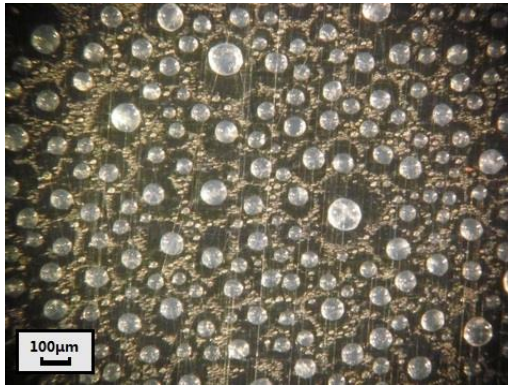


Fig.2-29 Samples B9

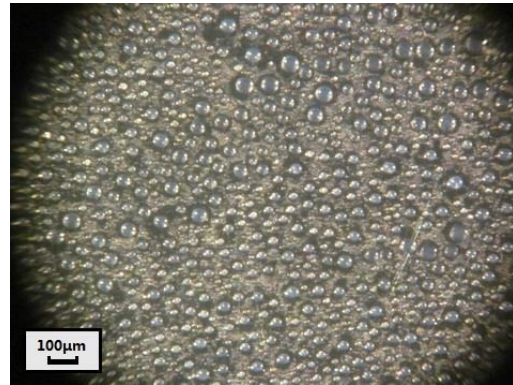


Fig.2-30 Samples B10

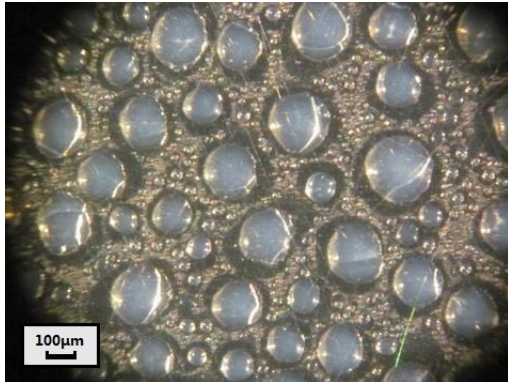


Fig.2-31 Samples B11

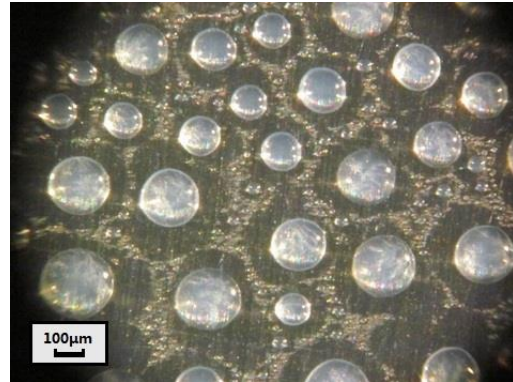


Fig.2-32 Samples B12

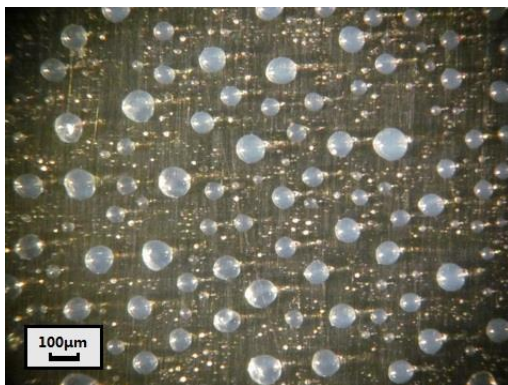


Fig.2-33 Samples C1

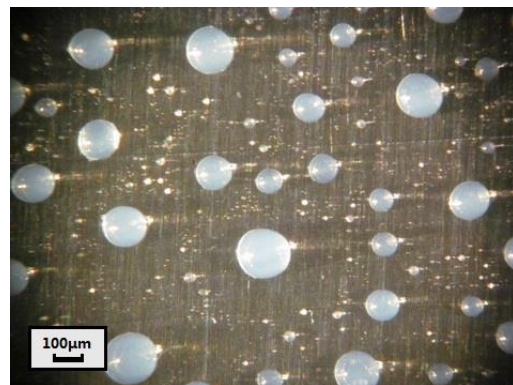


Fig.2-34 Samples C2

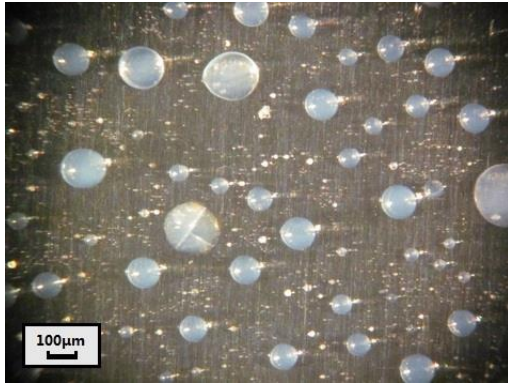


Fig.2-35 Samples C3

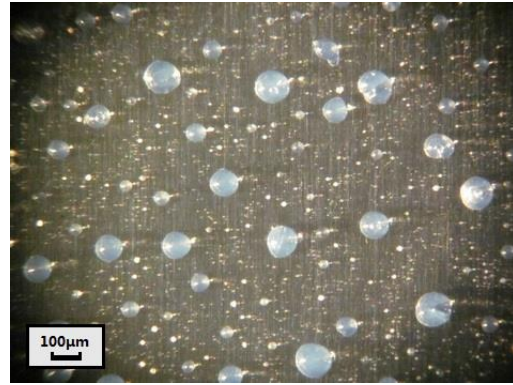


Fig.2-36 Samples C4

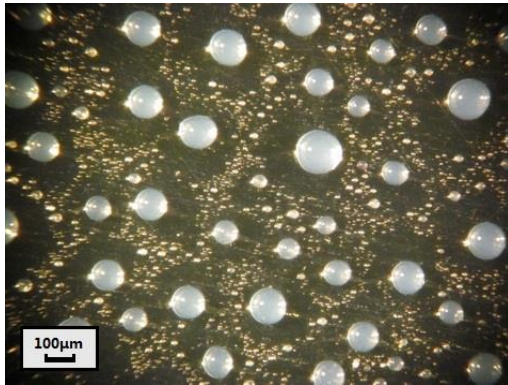


Fig.2-37 Samples C5

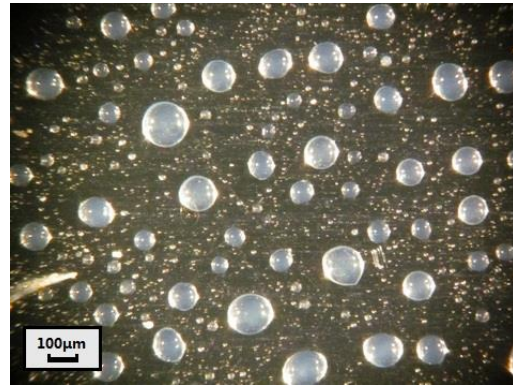


Fig.2-38 Samples C6

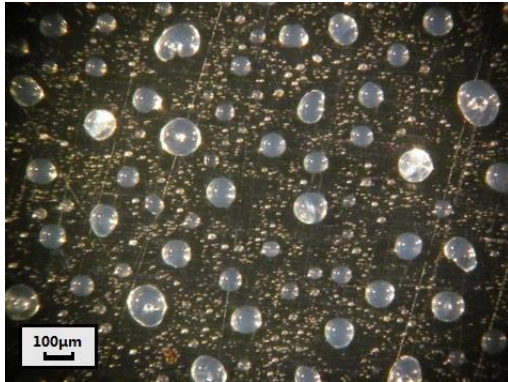


Fig.2-39 Samples C7

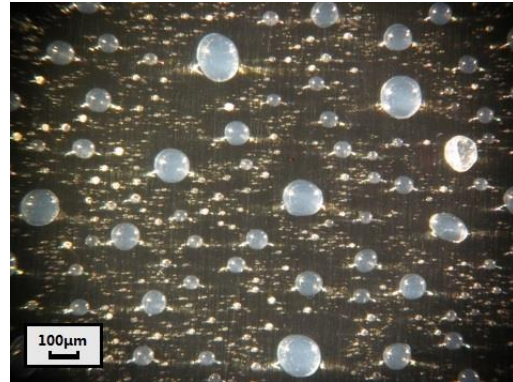


Fig.2-40 Samples C8

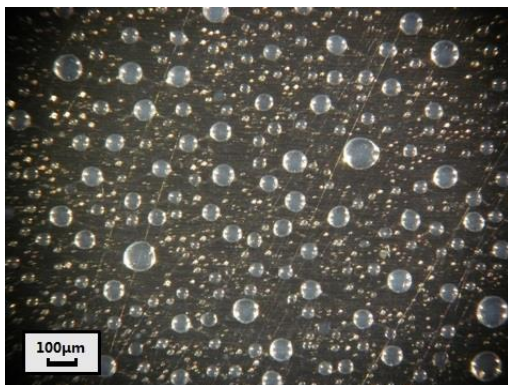


Fig.2-41 Samples C9

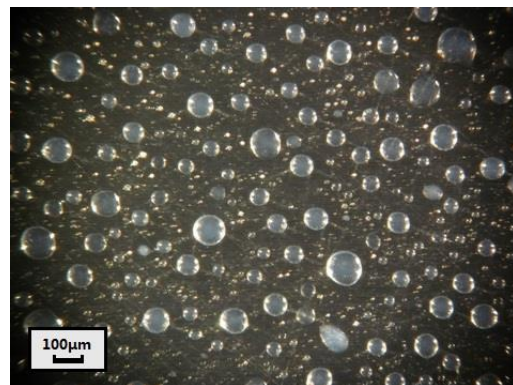


Fig.2-42 Samples C10

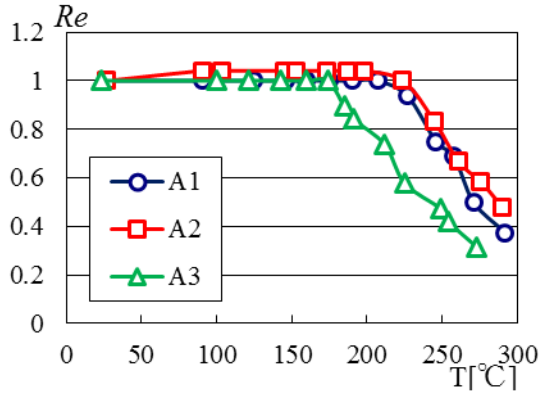


Fig.2-43 Re - T relationship of A1,A2,A3

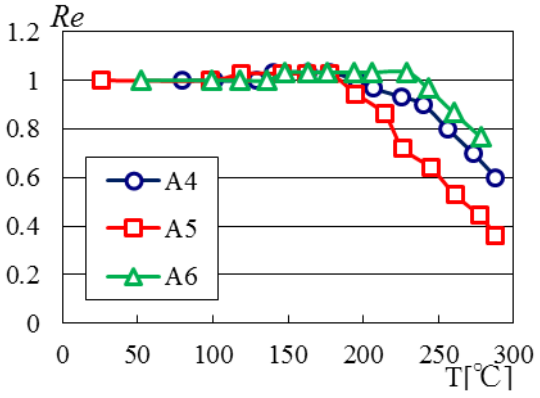


Fig.2-44 Re - T relationship of A4,A5,A6

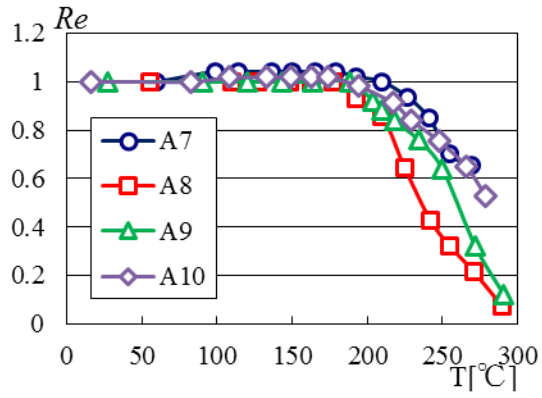


Fig.2-45 Re - T relationship of A7,A8,A9,A10

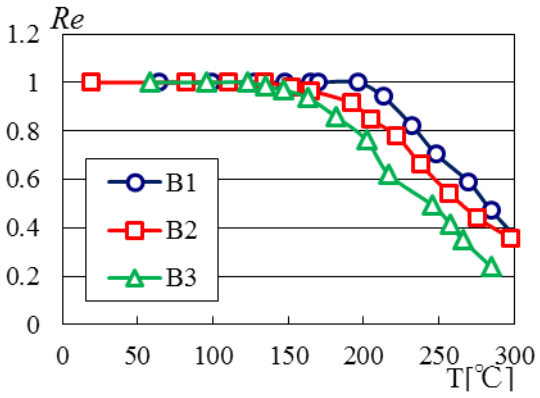


Fig.2-46 Re - T relationship of B1,B2,B3

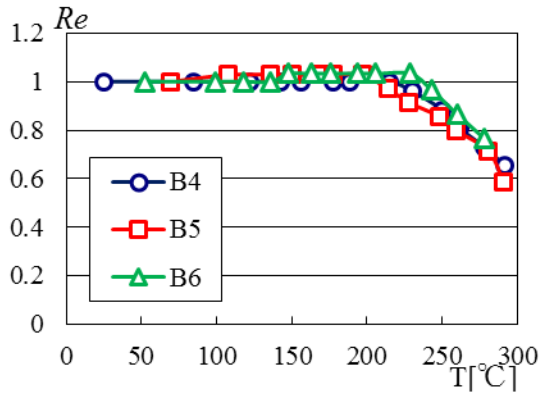


Fig.2-47 Re - T relationship of B4,B5,B6

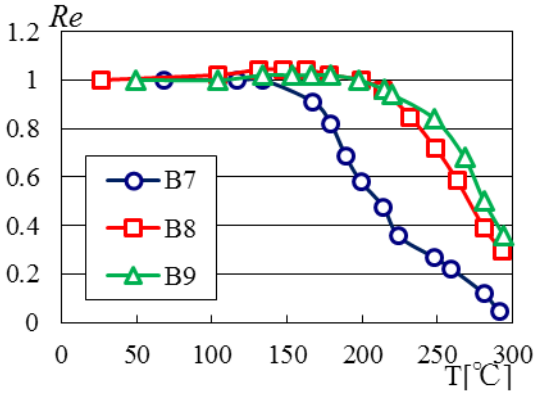


Fig.2-48 Re - T relationship of B7,B8,B9

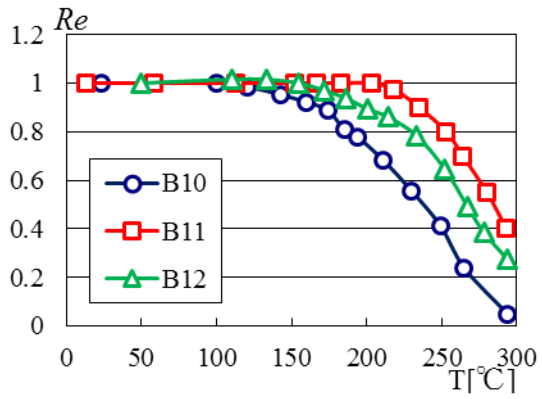


Fig.2-49 Re - T relationship of B10,B11,B12

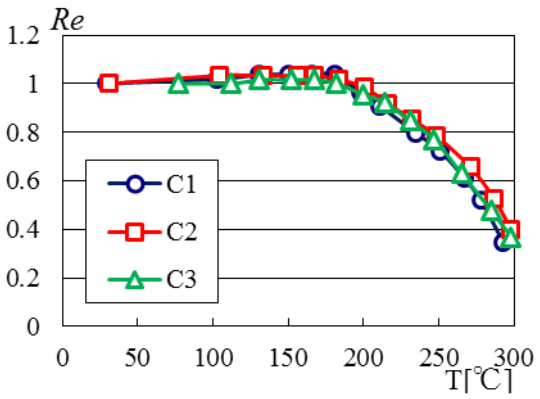


Fig.2-50 Re - T relationship of C1,C2,C3

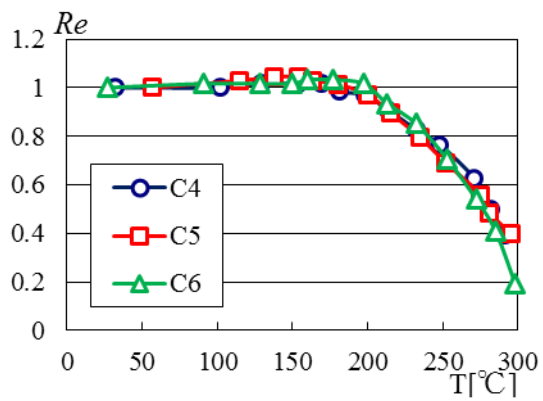


Fig.2-51 Re - T relationship of C4,C5,C6

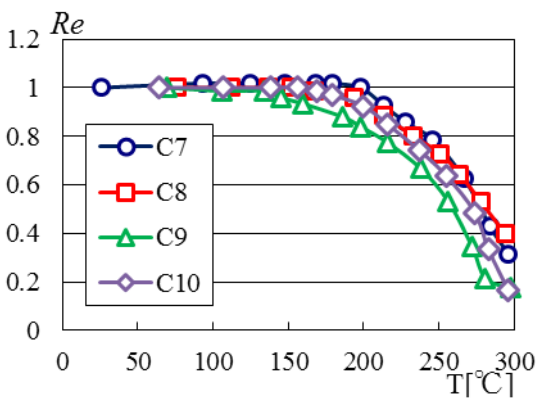


Fig.2-52 Re - T relationship of C7,C8,C9, C10

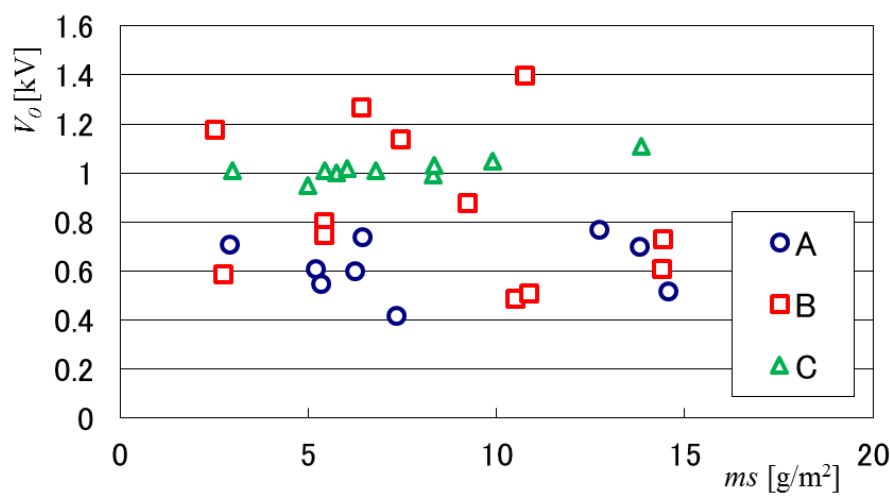


Fig.2-53 Comparison of V_0 for the prepared samples using method A, B and C.

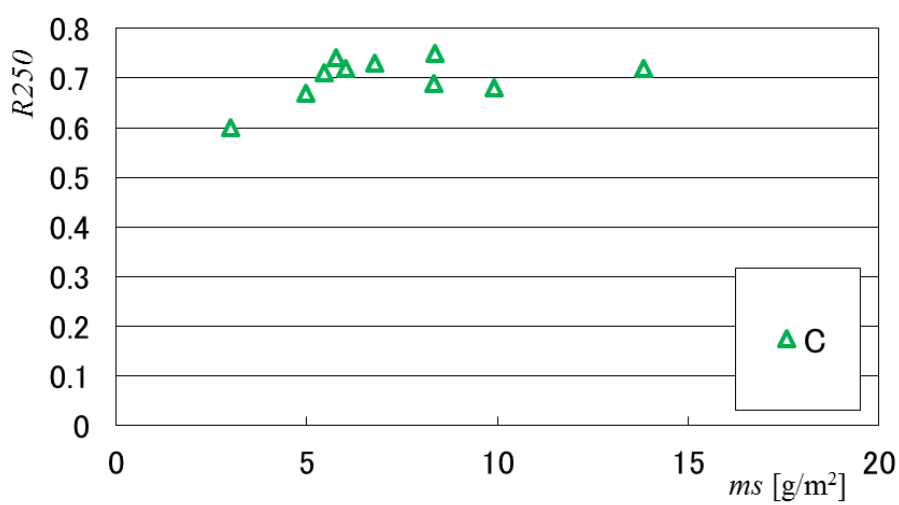


Fig.2-54 The R_{250} behavior with ms of the samples obtained by method C.

・2-4 結論

本章は従来の静電噴霧法を改良し、楕形電極タイプ、ゲージ電極タイプ、グリッド電極タイプ三つの方法でシリカ凝集体エレクトレットを製作した。そして、得られたエレクトレットにおいて初期表面電位 V_0 とシリカ凝集体の塗布量 ms を測定した。さらに、加熱試験を行うことで作製したエレクトレットの耐熱性を評価した。

グリッド電極型の手法(実験系 C)で作成したシリカ凝集体エレクトレットは最も優れた性能を示した ($V_0 > 0.95\text{kV}$; $R250 > 0.58$)。また、手法 C においては、エレクトレットの V_0 を安定して制御できた。さらに、実体顕微鏡の観察により、手法 C で得られたサンプル上のシリカ凝集体は互いに孤立しており、微細なシリカ凝集体の形成が抑制されていたことから、これが最も優れた耐熱性を示した原因と考えられる。一方、シリカ凝集エレクトレット初期表面電位 V_0 および電荷保持率 $R250$ とシリカの塗布量 ms との間に相関は認められず、シリカ凝集体の電荷保持特性に影響を与えている因子は塗布量ではないことが明らかとなった。

これらの結果から以降の章では、静電噴霧方を用いたシリカ凝集体の作製手法は実験系 C とし、得られたシリカ凝集体エレクトレットを ES (electrostatic spraying) と呼ぶこととする。また、1-3 に説明した、コロイダルシリカを塗布・乾燥してシリカ凝集体形成後、コロナ放電でエレクトレットした従来のシリカ凝集体エレクトレットを CC サンプル (corona-charging after spraying) と呼ぶこととする。

第3章 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に及ぼす凝集体形状の影響

・3-1 背景

前章において静電噴霧を用いたシリカ凝集体エレクトレットの作製方法を最適化することで、得られたシリカ凝集体エレクトレット(ES)は、従来のシリカ凝集体エレクトレット(CC)より高い耐熱性能を示すことが明らかとなった。しかしながら、シリカ凝集体の塗布量と耐熱性との間に相関は認められず、ESについては他のシリカ凝集体エレクトレットに関する因子が耐熱性に影響を及ぼしていると推察された。

そこで、本研究ではシリンジを用いて単一のシリカ凝集体エレクトレットを作製するとともに、その耐熱性をESと比較した。そして、初期表面電位、凝集体の径、高さ、点密度など各種の形状パラメータとエレクトレットの耐熱性との相関を調べ、どのような因子がシリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に影響を与えているか検討を行った。

・3-2 実験方法

・3-2-1 実験材料

第二章と同様に、厚さ $12.5\mu\text{m}$ の PFA フィルムを 0.1 の市販の Al 板上に真空溶着により、サンプルとした。

・3-2-2 静電噴霧法 ES (Electrostatic spraying) でシリカ凝集体エレクトレットを作成

本章は以下二つの方法でシリカ凝集体エレクトレットを作成した。まず 2-2-4 に説明どおり、静電噴霧法グリッド電極タイプで ES サンプルを作る。初期表面電位 V_0 と電荷保持率 R_{250} の関係を研究するため、Fig.2-5 に示したグリッド電極を利用して、ES サンプルの電位を制御した。スプレーガンノズルからサンプルまでの距離 d は 18cm に固定した。グリッド電極の電圧は -0.4kV から -1kV まで設定して、8 秒の塗布により、違い表面電位を持つ ES サンプルを作成した。

・3-2-3 手動液滴形成させる方法 MD (Manual droplet formation) でシリカ凝集体エレクトレットを作成

シリカ凝集体の平均直径 D と電荷保持率 R_{250} の関係を研究するため、平均直径 D 以外のパラメタを固定しなければならない。手動液滴形成させる方法 MD は注射器を使用して、PFA フィルム表面に一個だけのシリカ凝集体を形成させる方法であった。注射器の流量をコントロール通して、シリカ凝集体の直径を制御できた。

Fig.3-1 に示すようにコロイダルシリカ (20L, 日産化学) を充填した内径 0.5mm の注射器を使用して、サンプル表面にコロイダルシリカ液滴を形成させる。そして金属の注射針が液滴内部に維持し、-1kV の電圧を負荷した。電圧でのチャージ時間は 15 秒。最後注射器を除去した後、液滴をホットプレート上に 50°C で乾燥しました。この方法で製作したシリカ凝集体エレクトレットは MD サンプルと呼ぶ。

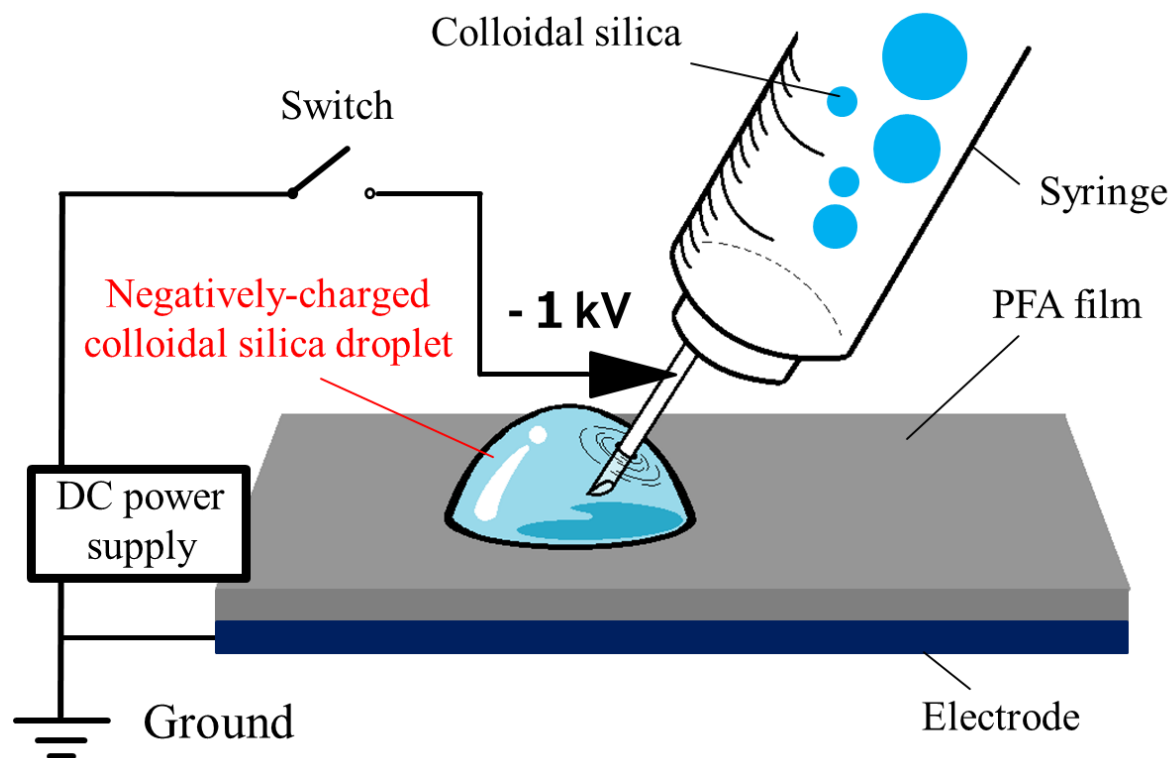


Fig.3-1 Schematic of manual droplet formation using a negatively charged syringe

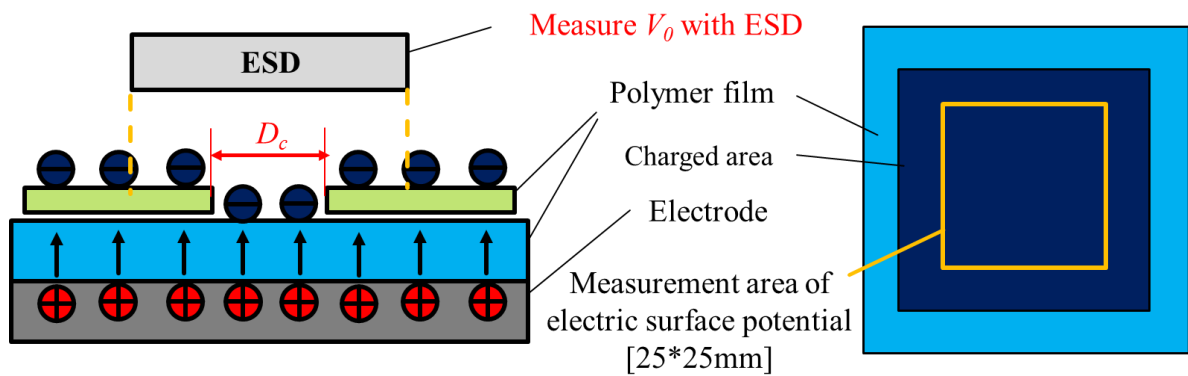
・3-2-4 シリカ凝集体エレクトレットの表面電位測定

2-2-5 に説明通り、静電電位計 ESD (ZJ-SD オムロン) を使用して ES サンプルの初期表面電位 V_0 を測定した。しかし、ESD はエレクトレット表面の中央 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 範囲内の平均値を出すしかできない。シリカ凝集体大きさが $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 以下の MD サンプルは ESD により表面電位の測定値 V_a は実際の V_0 より小さかった。ゆえに MD サンプルに対して、表面電位の較正は必要だった。

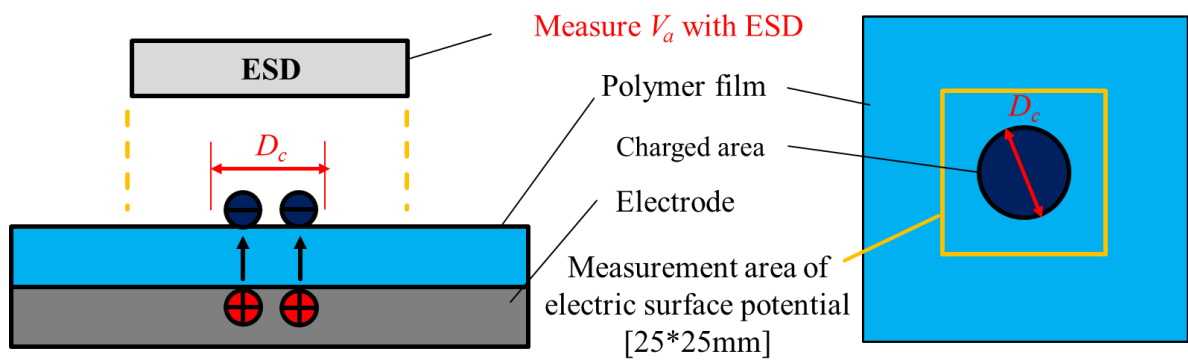
較正方法は Fig.3-2 に示すように実行した。Fig.3-2 (a) は大きさ $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 以下、直径 D_c の円形範囲の実際電位 V_0 の測定方法である。左は側面図、右は平面図。PFA フィルム上に直径 D_c の穴があったポリマフィルムを載せて、コロナ放電により全面チャージした。Fig.3-2 (a) の平面図どおり、チャージエリアは ESD の測定エリア ($25\text{mm} \times 25\text{mm}$) より大きい。そして全面チャージのため、測定した電位は穴部分の実際電位 V_0 と考えた。次、Fig.3-2 (a) に示すように PFA フィルム上のポリマフィルムを除去し、残した穴部分のチャージエリアの電位を測定した。その時測定値は見かけ電位 V_a だった。そして D_c の値を変わって、多数実験により、 V_a 、 V_0 と D_c の関係を見つけた。

Fig.3-3 に直径 D_c の帯電領域の実際電位 V_0 と見かけ電位 V_a の関係を示した。黒い曲線は最小二乗法で計算した近似曲線だった。式(3-1)は近似曲線の方程式であった。ImageJ (オープンソース画像処理プログラム) を利用して[11], MD サンプルの表面写真から、シリカ凝集体の直径を計算することができた。そして ESD で見かけ電位 V_a を測定した。最後、式(3-1)により、MD サンプル実際の初期表面電位 V_0 を計算した。以下、MD サンプルの表面電位というのは、全部較正した実際初期表面電位の大きさ V_0 である。

$$V_a/V_s = 1 - e^{-0.024D_c^2} \quad (3-1)$$



(a) The left side is a side view and the right side is a top view.



(b) The left side is a side view and the right side is a top view.

Fig.3-2 Calibration of the surface electric potential for MD samples

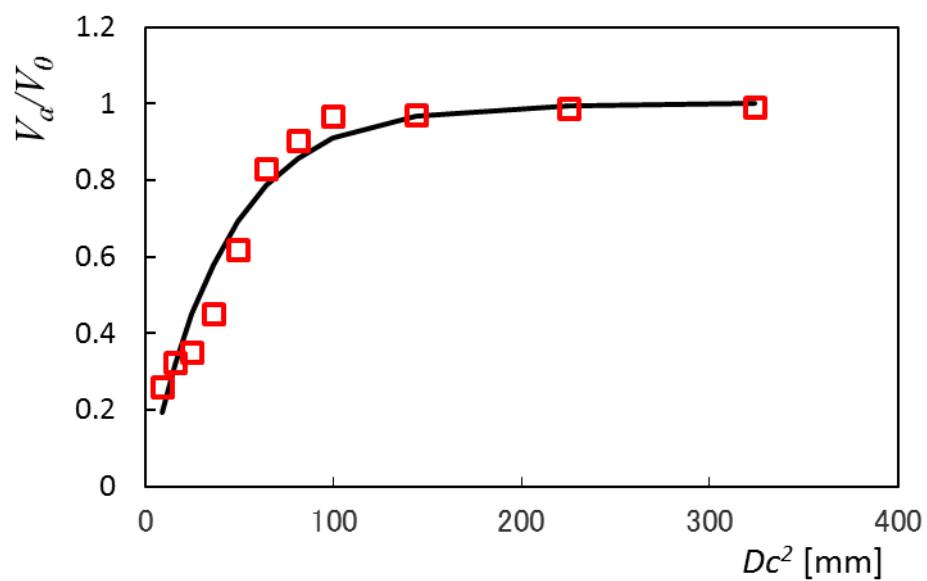


Fig.3-3 Relationship between Dc and V_a/V_0 for masked specimens

・ 3-2-5 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験

ES サンプルと MD サンプルの加熱試験は Fig.2-8 に示すようにホットプレート上で行った。実行方法は 2-2-6 に説明どおりだった。電荷保持率 Re と温度 T の曲線から 250℃における電荷保持率 R_{250} を計算し、サンプルの耐熱性能を評価した。

・ 3-2-6 写真分析によりシリカ凝集体のパラメタの測定

シリカ凝集体エレクトレット電荷保持率 R_{250} に関する要素を研究するため、ImageJ（オープンソース画像処理プログラム）を利用して[11]，各サンプルの表面写真からシリカ凝集体対サンプルの面積率 fa ；シリカ凝集体の点密度 N （一平方ミリメートル内の凝集体数）；シリカ凝集体の平均直径 D を測定した。

ここは例として Fig.3-4 の写真から， fa ， N と D の算出方法を説明する。まず ImageJ で写真の明るさ，コントラストと閾値を調節して，Fig.3-5 のように計算すべきシリカ凝集体の部分を選びました。次，Fig.3-6 のように analysis particle の条件を設定し，サイズ 300 pixels（実際サイズ $13.35 \mu m^2$ ）以上のシリカ凝集体を選ぶ。孤立状態によって，複数のシリカ凝集体は連続する可能性があるので，ImageJ に circularity を 0.2~1 を設定し，孤立するシリカ凝集体を選びます。ImageJ の analysis particle 機能により，点密度 N を出します。最後は Fig.3-7 に示すように，条件に満足するシリカ凝集体が選択され，各凝集体の面積率 fa と平均直径 D を計算できる。

目的として，孤立で大きなシリカ凝集体が望ましい，そして大量な微細凝集体に帯電量が非常に少ない，分析の時省略できると考えた。ゆえに，直径 $60 \mu m$ 以上のシリカ凝集体を選び，それらのパラメタを計算した。以下各サンプルの面積率 fa ，点密度 N ，平均直径 D ，全部直径 $60 \mu m$ 以上のシリカ凝集体の計算結果だった。

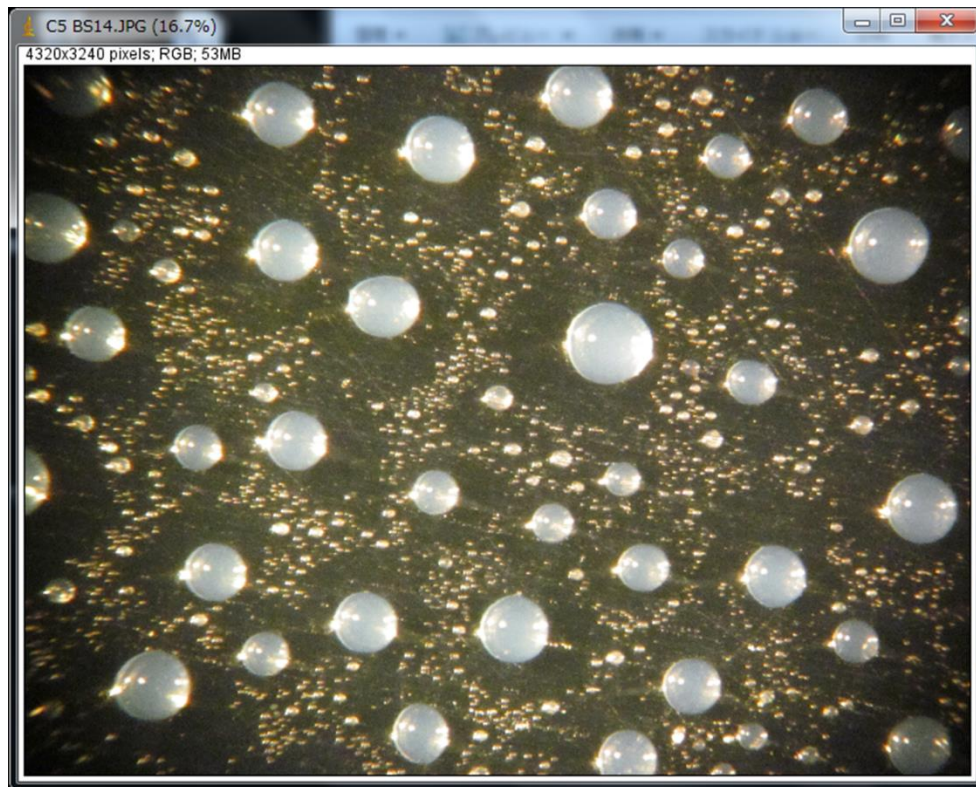


Fig.3-4 Example photo

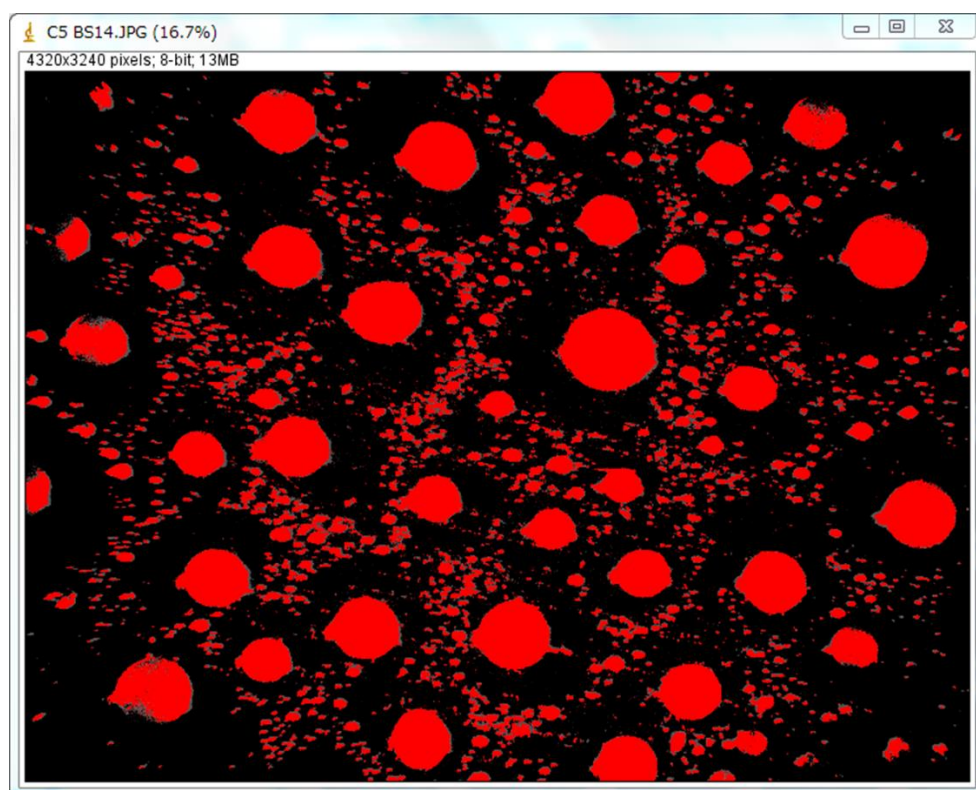


Fig.3-5 Processed photo

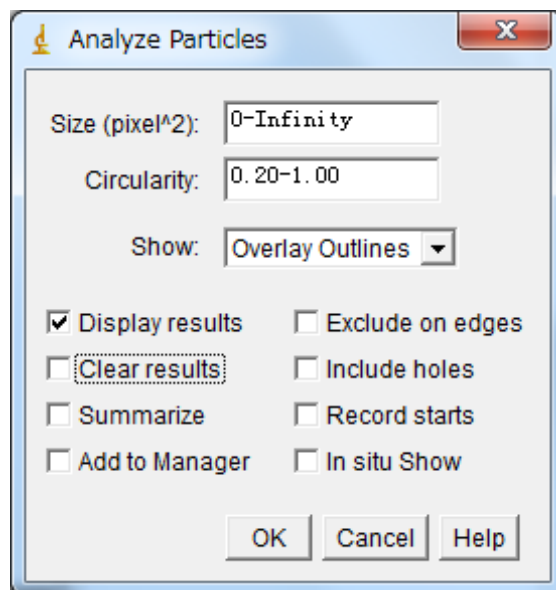


Fig.3-6 Set parameters to select silica aggregates

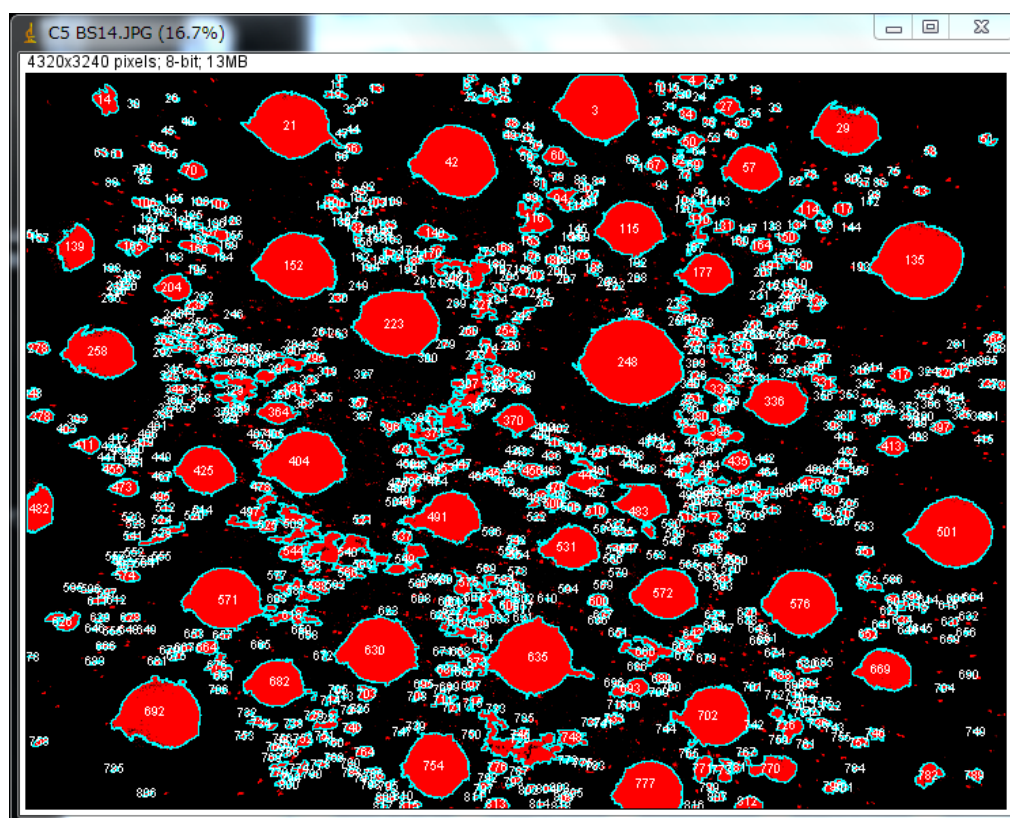


Fig.3-7 Selected silica aggregates

・ 3-3 実験結果と分析

本章はシリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に影響を与えている因子の検討を行った。具体的はエレクトレットの初期表面電位 V_0 ; シリカ凝集体対サンプルの面積率 fa ; シリカ凝集体の点密度 N (一平方ミリメートル内の凝集体数) ; シリカ凝集体の平均直径 D 。

静電噴霧法 ES (Electrostatic spraying), 手動液滴形成させる方法 MD (Manual droplet formation)を用いて、作製したシリカ凝集体エレクトレットの測定結果は以下に示す(以下は ES 法, MD 法で)。作製したシリカ凝集体エレクトレットの測定結果は以下に示す。

Table.3-1 には ES 法で作製したシリカ凝集体エレクトレットの実験条件と実験結果を示す。ES01 から ES10 までのサンプルは Table.2-1 に列挙した C1 から C10 のデータだった。本章追加したデータと統一するため、サンプルコードを変わった。さらに写真分析により各サンプルの D , N と fa の値を算出した。グリッド電位は Fig.2-5 に示した実験装置のグリッド電極の設定値であった。シリカ凝集体の塗布量 ms はサンプル塗付前とシリカ凝集体乾燥後の質量の差とした。初期表面電位 V_0 は静電電位計 ESD を使用して、シリカ凝集体作成後、加熱実験前の電位の大きさ。Table.3-2 には MD 法で作製したシリカ凝集体エレクトレットの実験条件と実験結果を示す。流量とは Fig.3-1 に示した実験装置の注射器によりコロイダルシリカ溶液の滴下量だった。MD サンプルの V_0 はすでに較正した実際の初期表面電位だった。Fig.3-8~Fig.3-43 は各サンプルの実体顕微鏡による表面写真である。Fig.3-44~Fig.3-55 は各サンプル加熱実験の電荷保持率 Re と温度 T の関係曲線である。そして 2-2-6 に説明どおり、各サンプル 250℃での電荷保持率 $R250$ を計算した。

Table.3-1 Experimental conditions and experimental results of ES samples

Sample Code	グリッド 電位 (kV)	塗布量 ms (g/m ²)	初期表面電位 V_o (kV)	面積比 fa	点密度 N (1/mm ²)	平均直径 D (μm)	$R250$
ES01(C1)	1	8.33	0.99	0.12	26.09	106.16	0.69
ES02(C2)	1	13.84	1.11	0.14	12.28	143.84	0.72
ES03(C3)	1	5.76	1.00	0.14	17.23	132.09	0.74
ES04(C4)	1	8.35	1.03	0.10	16.75	111.81	0.75
ES05(C5)	1	9.90	1.05	0.15	19.62	119.91	0.68
ES06(C6)	1	5.44	1.01	0.18	21.23	114.61	0.71
ES07(C7)	1	6.79	1.01	0.17	29.19	104.09	0.73
ES08(C8)	1	6.02	1.02	0.16	33.93	121.73	0.72
ES09(C9)	1	3.00	1.01	0.17	38.51	92.73	0.60
ES10(C10)	1	4.98	0.95	0.17	30.42	97.39	0.67
ES11	0.9	3.05	0.94	0.08	29.32	71.06	0.53
ES12	0.7	6.24	0.72	0.11	18.58	102.51	0.73
ES13	0.8	5.49	0.8	0.15	15.42	127.68	0.73
ES14	0.8	9.91	0.81	0.15	17.98	137.65	0.58
ES15	0.7	6.19	0.76	0.11	19.75	136.43	0.56
ES16	0.4	7.58	0.45	0.10	10.66	137.20	0.76
ES17	1	6.48	0.99	0.10	11.24	122.99	0.55
ES18	0.8	5.99	0.84	0.10	15.28	116.57	0.62
ES19	0.7	4.90	0.72	0.16	11.82	143.82	0.65
ES20	0.5	4.62	0.48	0.08	13.76	104.89	0.82
ES21	0.5	8.62	0.51	0.11	11.27	126.51	0.71
ES22	0.5	8.75	0.55	0.15	17.51	116.75	0.85
ES23	0.8	9.29	0.79	0.16	16.15	137.61	0.70
ES24	0.7	9.48	0.7	0.15	14.04	145.92	0.68
ES25	0.8	0.96	0.79	0.10	12.98	109.05	0.72
ES26	0.9	8.13	0.93	0.12	13.32	129.71	0.68
ES27	0.8	6.45	0.86	0.09	14.82	118.24	0.62
ES28	0.9	5.27	0.95	0.08	16.01	106.39	0.73
ES29	0.9	8.16	0.93	0.11	8.87	150.80	0.72
ES30	1	12.00	0.99	0.26	24.04	164.48	0.63
ES31	1	18.18	0.97	0.30	20.43	167.27	0.73
ES32	1	10.12	0.95	0.18	38.74	108.61	0.63
ES33	1	11.74	0.97	0.28	34.64	140.51	0.60

Table.3-2 Experimental conditions and experimental results of MD samples

Sample	流量 (ml)	塗布量 <i>ms</i> (g/m ²)	初期表面電位 <i>V₀</i> (kV)	直径 <i>D</i> (mm)	<i>R250</i>
MD01	0.12	12.79	0.90	7.65	0.78
MD02	0.11	11.56	1.00	6.29	0.78
MD03	0.09	9.08	0.44	6.88	0.76
MD04	0.06	6.21	1.42	4.63	0.61
MD05	0.02	2.45	1.04	3.76	0.69
MD06	0.08	8.3	0.57	7.51	0.77
MD07	0.03	3.5	1.68	3.88	0.69
MD08	0.07	6.71	1.06	5.61	0.73
MD09	0.12	14.59	1.10	6.81	0.87
MD10	0.06	6.13	1.16	5.11	0.64
MD11	0.03	3.04	0.99	4.86	0.75
MD12	0.02	2.06	0.76	4.39	0.71
MD13	0.01	1.28	1.77	2.78	0.64

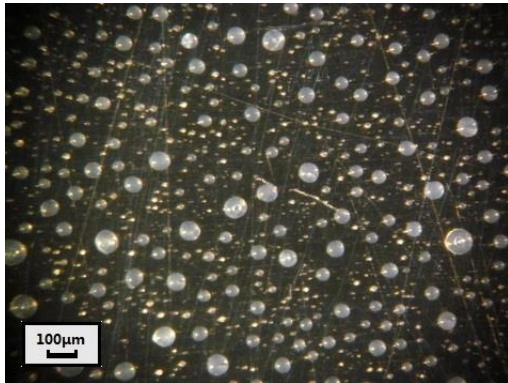


Fig.3-8 Samples ES11

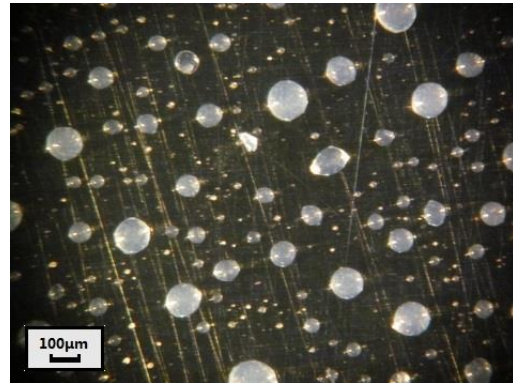


Fig.3-9 Samples ES12

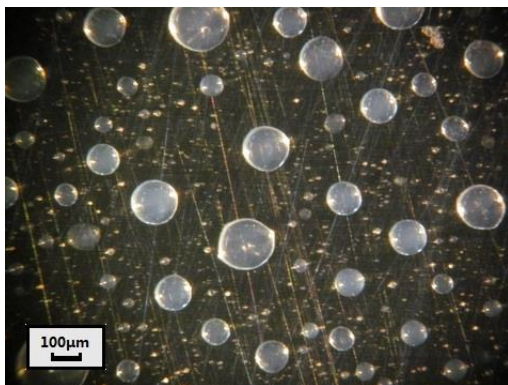


Fig.3-10 Samples ES13

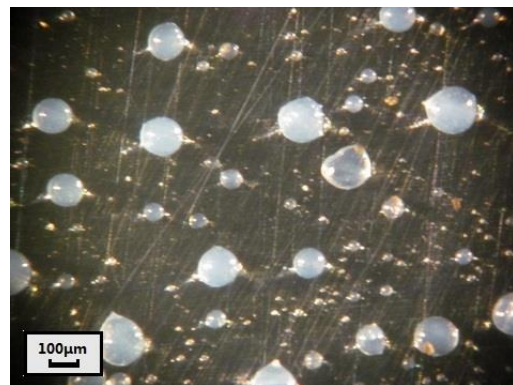


Fig.3-11 Samples ES14

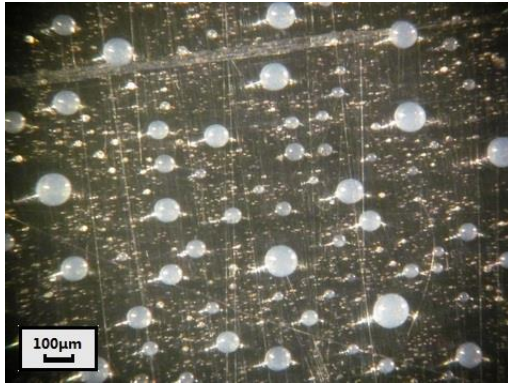


Fig.3-12 Samples ES15

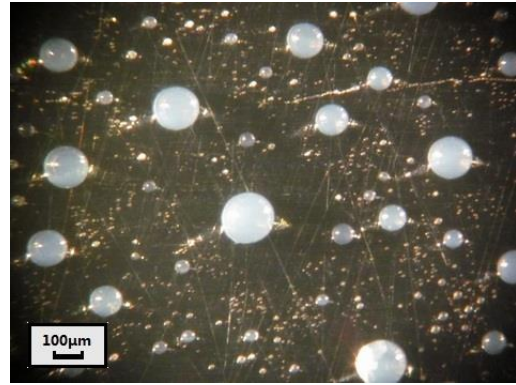


Fig.3-13 Samples ES16

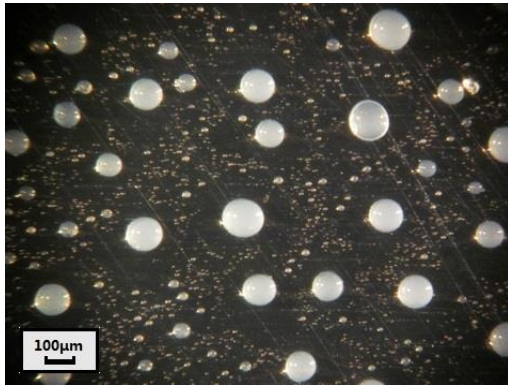


Fig.3-14 Samples ES17

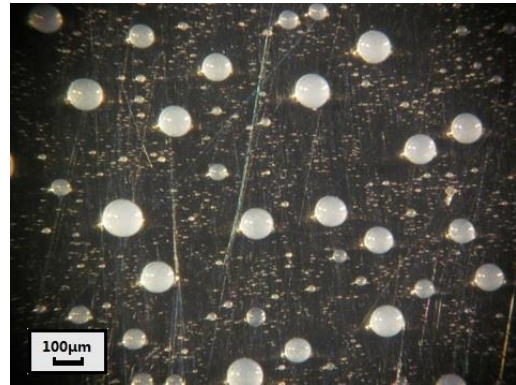


Fig.3-15 Samples ES18

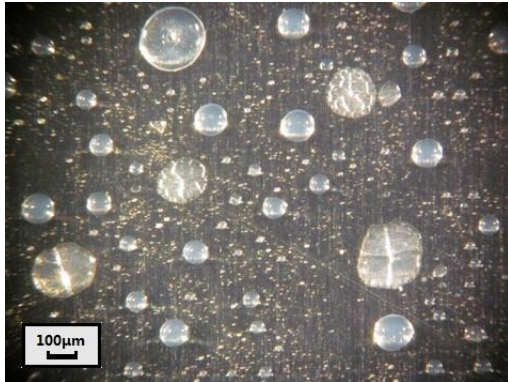


Fig.3-16 Samples ES19

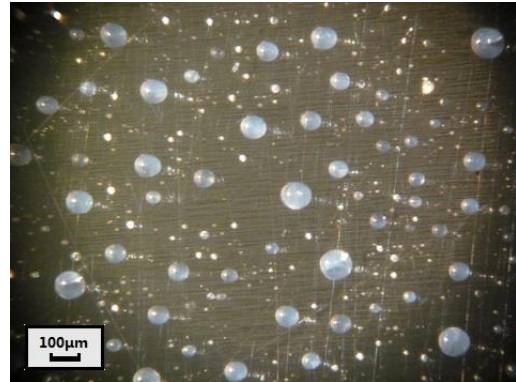


Fig.3-17 Samples ES20

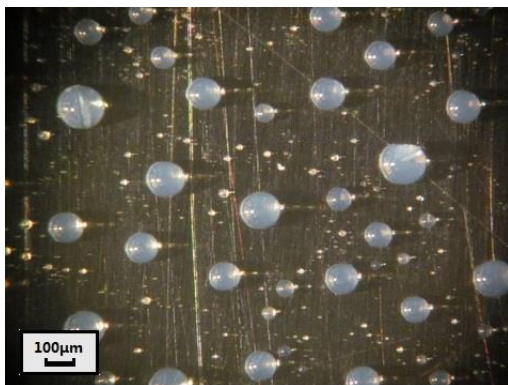


Fig.3-18 Samples ES21

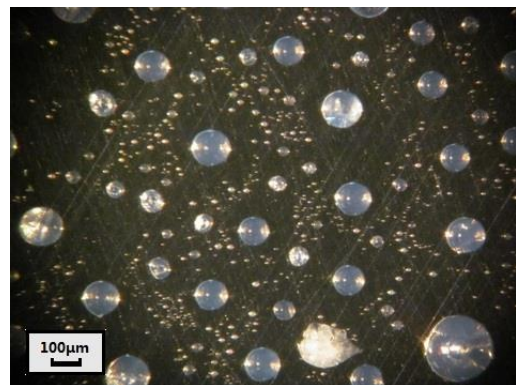


Fig.3-19 Samples ES22

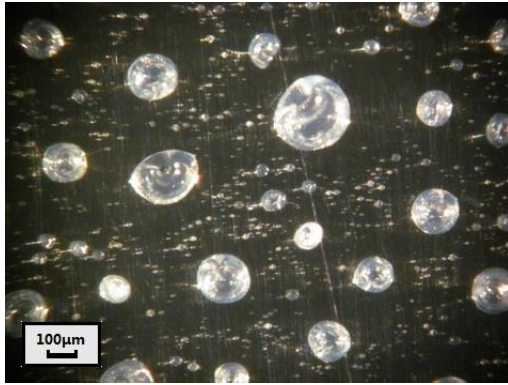


Fig.3-20 Samples ES23

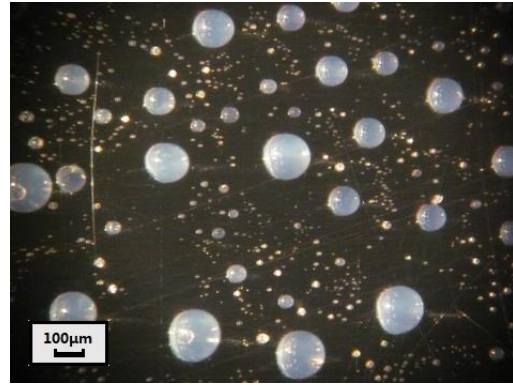


Fig.3-21 Samples ES24

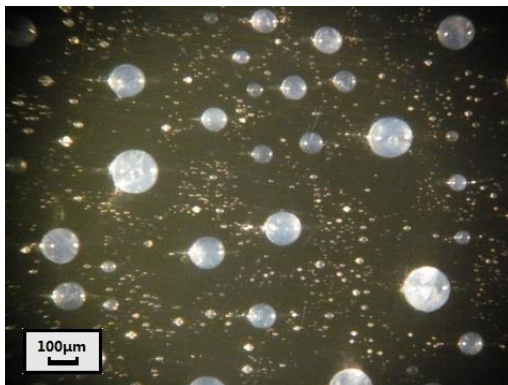


Fig.3-22 Samples ES25

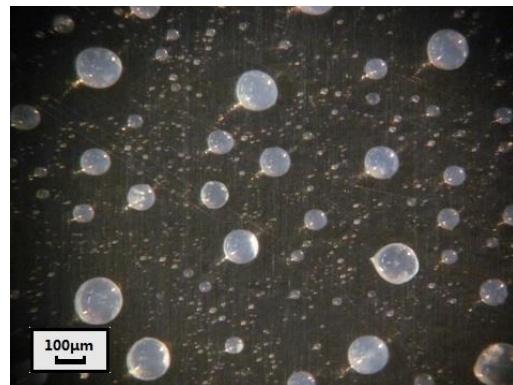


Fig.3-23 Samples ES26

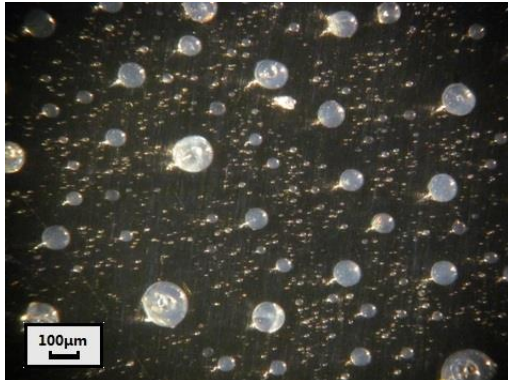


Fig.3-24 Samples ES27

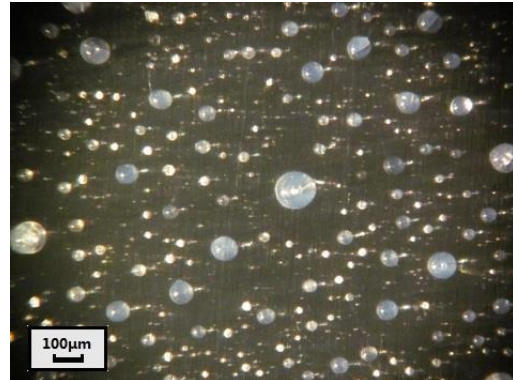


Fig.3-25 Samples ES28

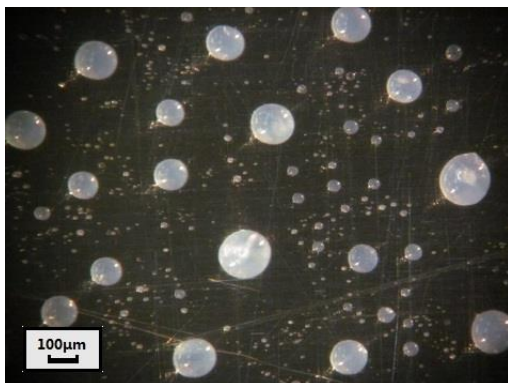


Fig.3-26 Samples ES29

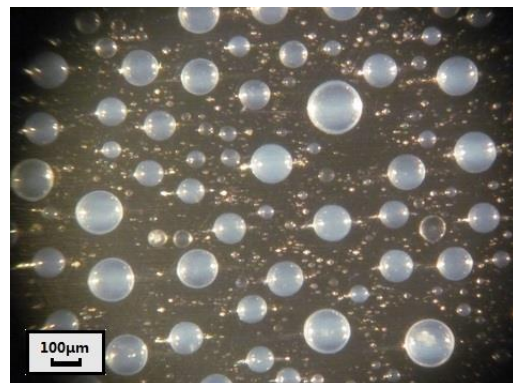


Fig.3-27 Samples ES30

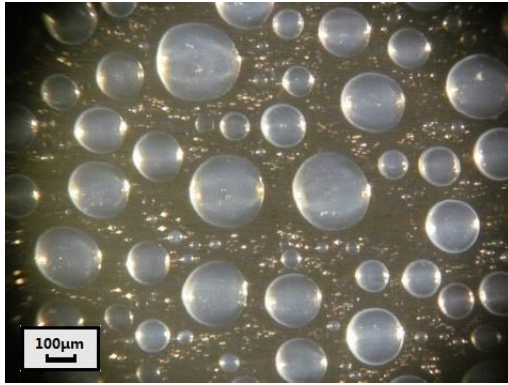


Fig.3-28 Samples ES31

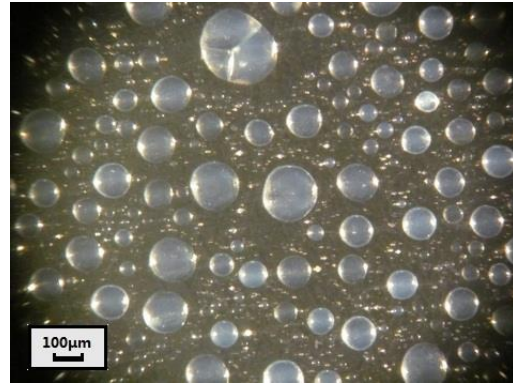


Fig.3-29 Samples ES32

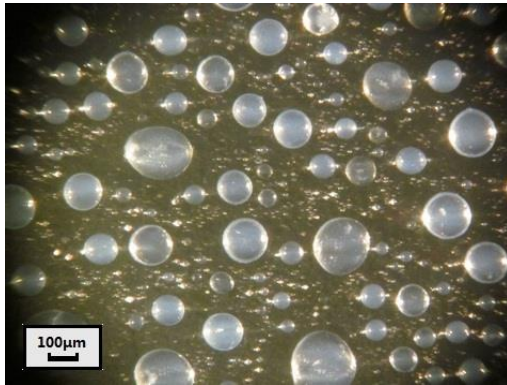


Fig.3-30 Samples ES33

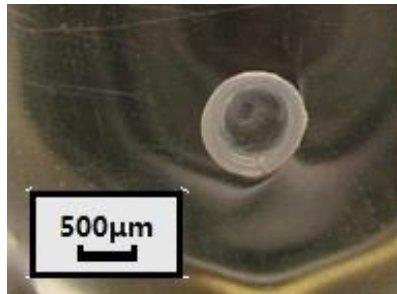


Fig.3-31 Samples MD01

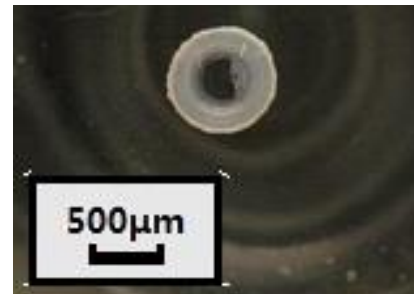


Fig.3-32 Samples MD02

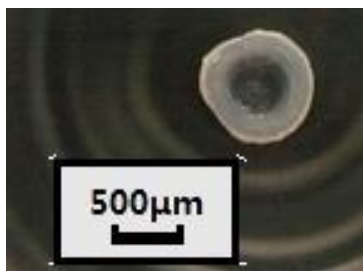


Fig.3-33 Samples MD03

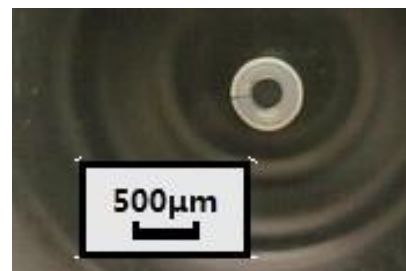


Fig.3-34 Samples MD04

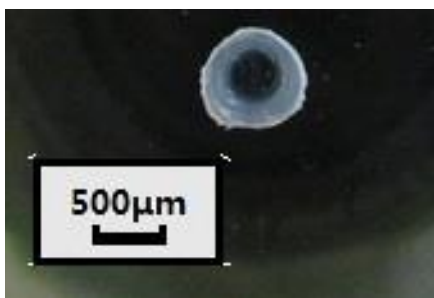


Fig.3-35 Samples MD05

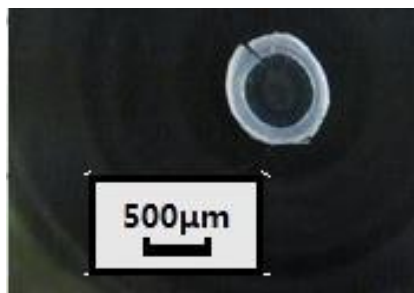


Fig.3-36 Samples MD06

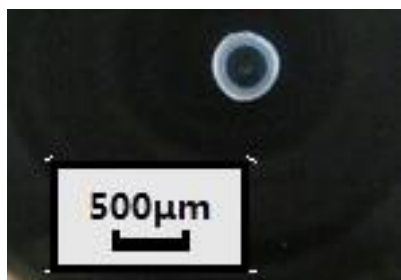


Fig.3-37 Samples MD07

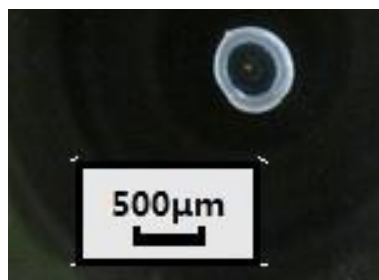


Fig.3-38 Samples MD08

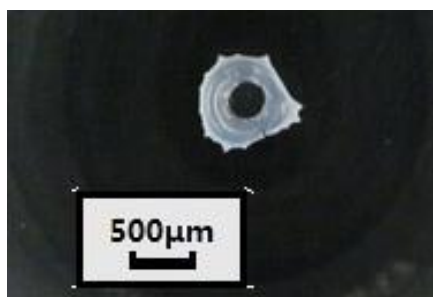


Fig.3-39 Samples MD09

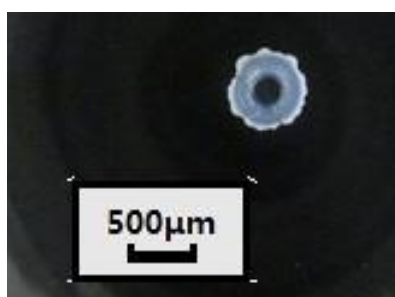


Fig.3-40 Samples MD10



Fig.3-41 Samples MD11

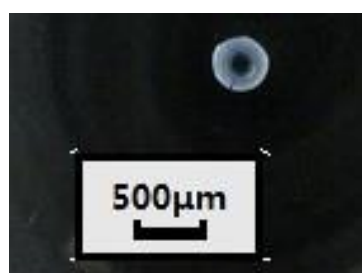


Fig.3-42 Samples MD12

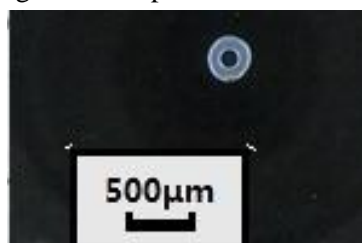


Fig.3-43 Samples MD13

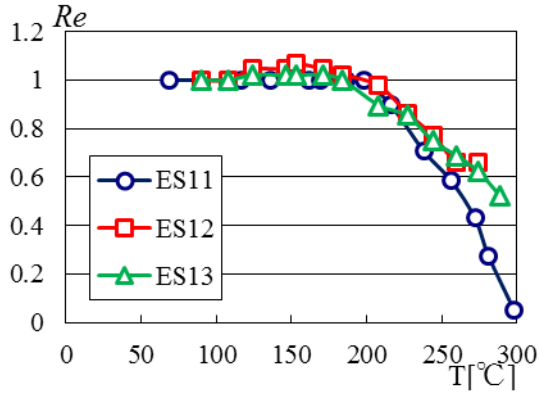


Fig.3-44 Re - T relationship of ES11,ES12,ES13

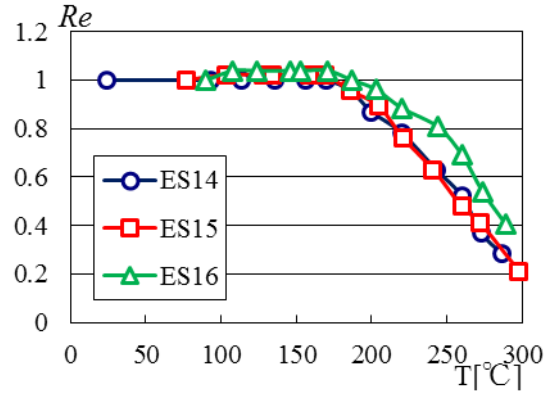


Fig.3-45 Re - T relationship of ES14,ES15,ES16

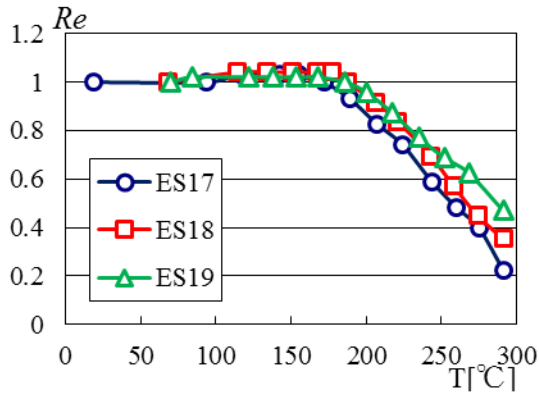


Fig.3-46 Re - T relationship of ES17,ES18,ES19

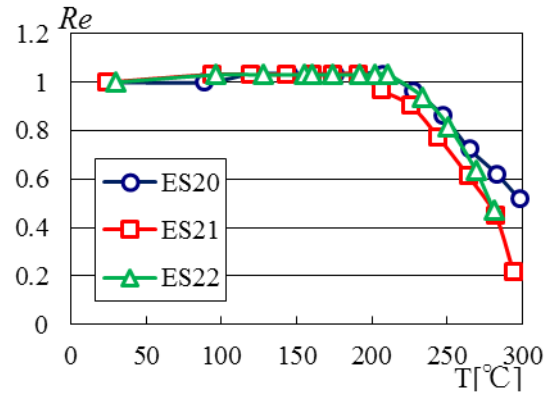


Fig.3-47 Re - T relationship of ES20,ES21,ES22

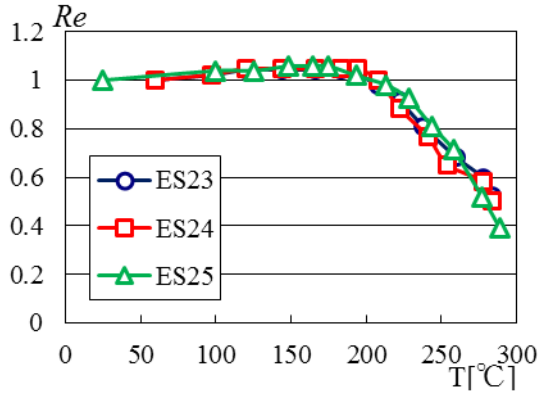


Fig.3-48 Re - T relationship of ES23,ES24,ES25

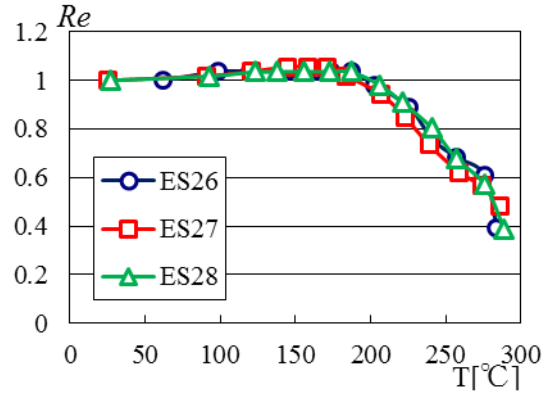


Fig.3-49 Re - T relationship of ES26,ES27,ES28

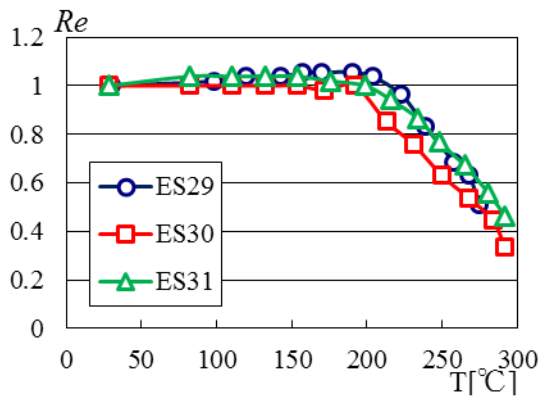


Fig.3-50 Re - T relationship of ES29,ES30,ES31

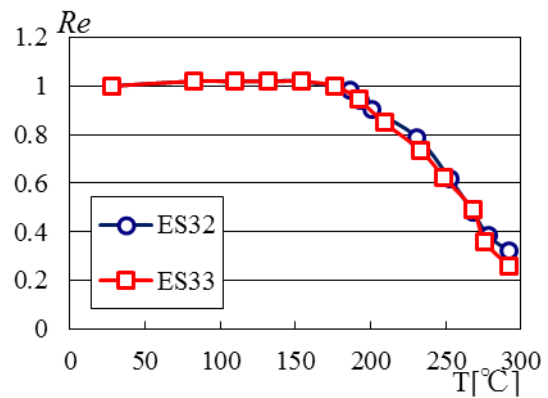


Fig.3-51 Re - T relationship of ES32,ES33

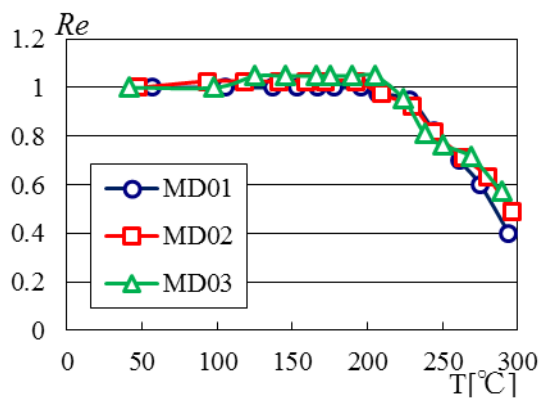


Fig.3-52 Re - T relationship of MD1,MD2,MD3

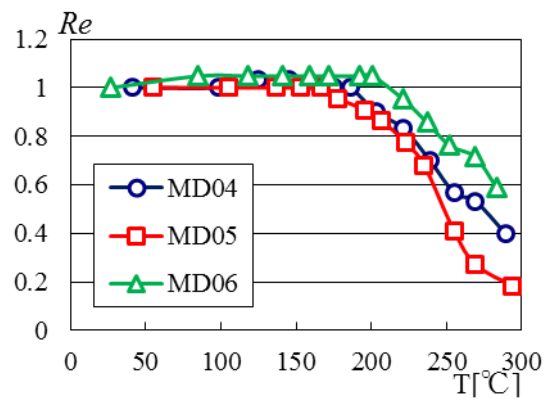


Fig.3-53 Re - T relationship of MD4,MD5,MD6

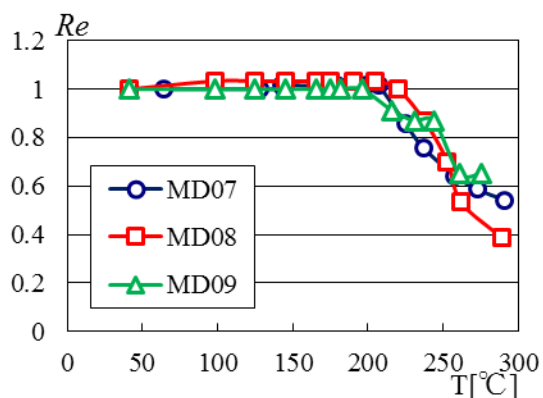


Fig.3-54 Re - T relationship of MD7MD8MD9

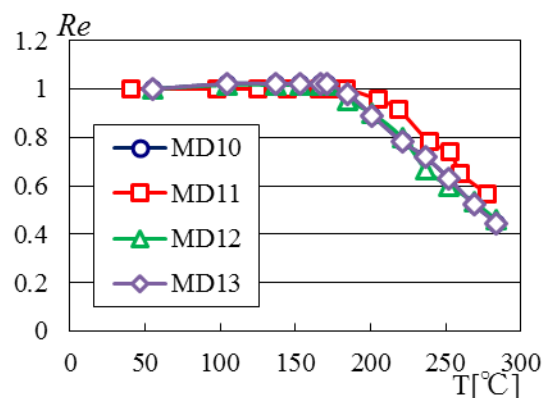


Fig.3-55 Re - T relationship of MD10MD11MD12MD13

Fig.2-33~Fig.2-42 及び Fig.3-8~Fig.3-30 は ES サンプルの表面写真であり、凝集体の状態を示した。小さなシリカ凝集体は、 $100\mu\text{m}$ 以上の凝集体の周りに配布されたが、第二章説明した楕形電極タイプやゲージ電極タイプと比べ数量は少ない。これらの小さなシリカ凝集体は凝集体同士の孤立を影響し、研究の目的のため望まない現象であった。Fig.2-50~Fig.2-52 及び Fig.3-44~Fig.3-51 は ES サンプル電荷保持率 R_e の温度 T に依存する関係曲線を示した。大部分のサンプルは温度が 190°C に達するまで R_e を 95% 以上に維持する結果があった。

Fig.3-56 は、面積率 fa に対する電荷保持率 R_{250} の挙動を示した。従来のシリカ凝集体エレクトレット CC サンプル（シリカ噴霧後コロナ放電で帯電させる）は過去の研究から引用した[6]。ほかのパラメタが R_{250} に対する影響を除くため、ES サンプルのデータは $0.9 < V_0 < 1.1\text{ kV}$; $100 < D < 150[\mu\text{m}]$; $10 < N < 30[1/\text{mm}^2]$ の条件により選択された。静電噴霧法を用いて作成したシリカ凝集体エレクトレットが従来のシリカ凝集体エレクトレットより高い耐熱性を示すことは再び確認した。しかし fa と R_{250} との間に相関は認められなかった。CC エレクトレットは、 R_{250} が最初に fa の増加と共に増加したことを実証したが、 fa が 0.15 より高い場合、 fa と R_{250} の間に相関は認められなかった。

Fig.3-57 は電荷保持率 R_{250} に対する表面電位 V_0 の依存性を示した。ほかのパラメタが R_{250} に対する影響を除くため、ES サンプルのデータは $100 < D < 150[\mu\text{m}]$; $0 < N < 20[1/\text{mm}^2]$ の条件により選択された。 R_{250} は V_0 の増加とともに減少した。エレクトレットの耐熱性は一般に表面電位の上昇、すなわちバルク内部電場の増加に伴い低下するため、 V_0 の増加に伴う R_{250} の劣化は妥当と考える[12]。もし点密度 N と平均直径 D の値が定数になったら、この関係はもっと明確になったかもしれない。図の中黒い直線は近似曲線であり、最小二乗法で以下の関係方程式は算出した。

$$R_{250} = -0.34 * V_0 + 0.93 \quad (3-2)$$

式(3-2)により D と N が範囲内のサンプルの R_{250} 理論値が算出できる。

Fig.3-58 は電荷保持率 R_{250} に対する点密度 N の依存性を示した。Fig.3-59 は電荷保持率 R_{250} と平均直径 D の関係を示した。ほかのパラメタが R_{250} に対する影響を除くため、ES サンプルのデータは $0.9 < V_0 < 1.1\text{ kV}$; $90 < D < 150[\mu\text{m}]$ 及び $0.9 < V_0 < 1.1$

kV; $10 < N < 40$ [1/mm²])の条件により選択された。しかし D と N は Fig.3-60 に示すように相関関係があった。ゆえに $R250$ が D と N の依存性を研究する時、お互いの選択条件は狭い範囲内になれない。例えば D がほぼ定数のサンプルを選び、相応の N も全部近い数字になって、 $R250$ との関係は見られなかった。Fig.3-58 と Fig.3-59 に、 $R250$ は N の減少と D の増大に伴って、明らかに上昇した。図の中黒い直線は近似曲線であった。

D と N は相関あり以上、 $R250$ との関係を解明するため、二つのパラメタのなかに、ひとつを固定することが必要だった。実行の難易度から考えて、本研究は手動液滴形成させる方法 MD を利用して、PFA フィルム上に一つだけのシリカ凝集体を作りました。即ち、 N は 1 であった。注射器の滴下量により、簡単にシリカ凝集体の直径 D を制御できた。Fig.3-31 から Fig.3-43 は、MD サンプルの表面写真であり、シリカ凝集体の典型的な形状を示した。ES サンプルと違う、リング状の形状を示しました。この現象は、コーヒースティン効果と呼ばれています。その原因は、液滴の中央と回り部分の蒸発速度によって誘導される毛細管流動であった。Table.3-2 のデータから、MD サンプルの凝集体の直径は初期液滴の量が一定であっても大きく変化したことが分かった。このような直径の変動は、いくつかの条件による蒸発プロセスの変化に関連するはずだった。

MD サンプルの液滴は全部-1kV で充電されたが、 V_0 は Fig.3-61 に示すようにシリカ凝集体の直径 D に依存した。この依存性は、いくつかの理由によって引き起こされる可能性があった。PFA フィルム上の液滴へのチャージは、安定な方法ではなかった。まず帯電した注射針が液滴から除去されたとき、液滴内部圧力の変化は不可避であった。その瞬間、液滴周囲の電場も激しく変動した。最終的に、PFA フィルム上と液滴の接触面積は液滴形状の変動によって一定ではなかった。液滴中の電荷量は、注射針が液滴から完全に分離した瞬時の接触面積に依存するはずだった。乾燥中に液滴の収縮はもう一つの理由と思う。得られたシリカ凝集体がリング状に示す、そしてホットプレート上に 50℃で蒸発するため、MD サンプルの液滴収縮率は、通常に蒸発したシリカ凝集体と比べて小さくなるはず。しかし、比表面積が大きくなるため、 D が小さい場合には蒸発速度を速くなる。これにより、液滴中の電荷が乾燥した凝集体に濃縮される。Fig.3-61 は、 D が減少とともに V_0 が増加することを示した。この傾向は、 D に対する収縮率に依存すると考えられる。

MD サンプルは ES サンプルと同様、Fig.3-62 に示すように R_{250} が V_0 の増加とともに明らかに減少した。図中の黒い直線は式(3-2)により、ES サンプルの R_{250} と V_0 の関係を表示した。Fig.3-62 に示す通り、MD サンプルはより高い耐熱性能があった。 R_{250} のこんな区別はシリカ凝集体直径の差によって引き起こされた。ES サンプルの D は大体 100~150 μm であり、MD サンプルの D が 2mm よりも大きかった。表面電位が耐熱性への影響を除くため、Fig.3-63 に $0.9 < V_0 < 1.1 \text{ kV}$ の MD サンプルを選びました。 R_{250} は D の増加とともに上昇した。図の中黒い直線は近似曲線であり、最小二乗法で以下の関係方程式は算出した。

$$R_{250} = -0.034 * D + 0.57 \quad (3-3)$$

式(3-3)により V_0 が 1 の MD サンプルの R_{250} 推定値が算出できる。Fig.3-63 図中の ES サンプルのデータは式(3-2)により V_0 が 1 の時算出した ES の R_{250} 推定値。横座標は $0.9 < V_0 < 1.1 \text{ kV}$ の ES サンプルの平均値であった。ES の推定値は式(3-3)で与えられる MD サンプルの近似曲線と完全に一致する。したがって、シリカ凝集体エレクトレットの R_{250} は、凝集体の直径に依存することを結論付けることができます。

その原因はシリカ凝集体の比表面積は、 D が小さいほど高くなる。ゆえにシリカ凝集体とフッ素樹脂フィルム及び空気に接触する円周部の割合が増加する。この部分のシリカ凝集体からフッ素樹脂フィルムへの負電荷の拡散が発生しやすいと推測される。 D が小さいほど比表面積が高くなる、電荷拡散の可能性も大きくなります。絶縁材料に閉じ込められた電荷の拡散速度は、一般的にバルクの表面積により高くなる[12,13]。そして ES 法には、スプレー中の温度湿度などの条件により、コロイダルシリカ液滴の大きさは大分バラツキになる。全体的に大きなコロイダルシリカ液滴は負電荷を捕獲させる可能性も高い、結果的に PFA フィルム上に到着する電荷の割合が減少する。したがって、最後形成した D が大きいサンプルは、より高い耐熱性能を示す。

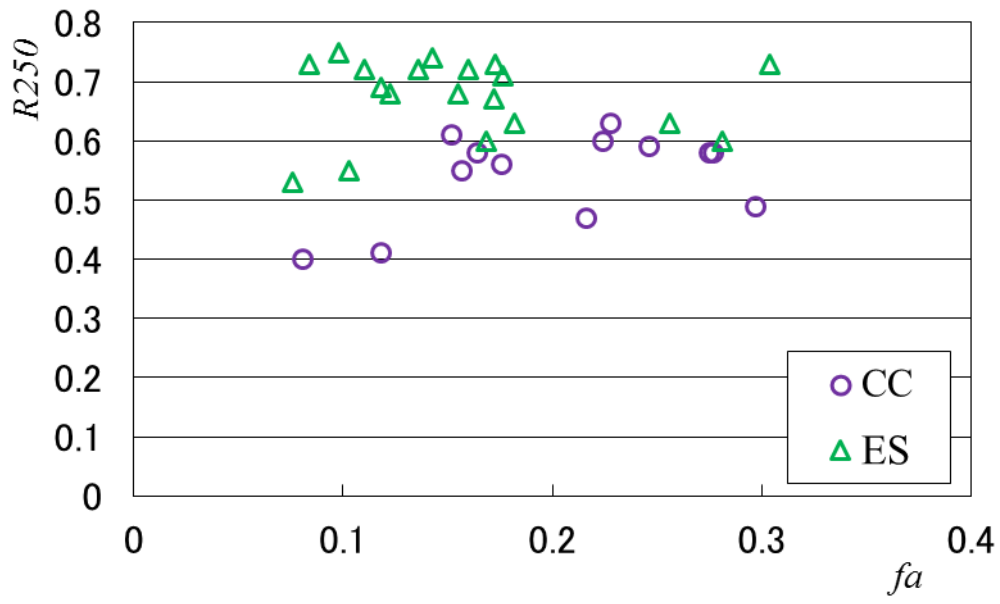


Fig.3-56 Relationship of fa and R_{250} of ES and CC electrets.
The samples are chosen with $-0.9 < V_o < -1.1$ kV; $100 < D < 150$ [μm]; $10 < N < 30$ [$1/\text{mm}^2$].

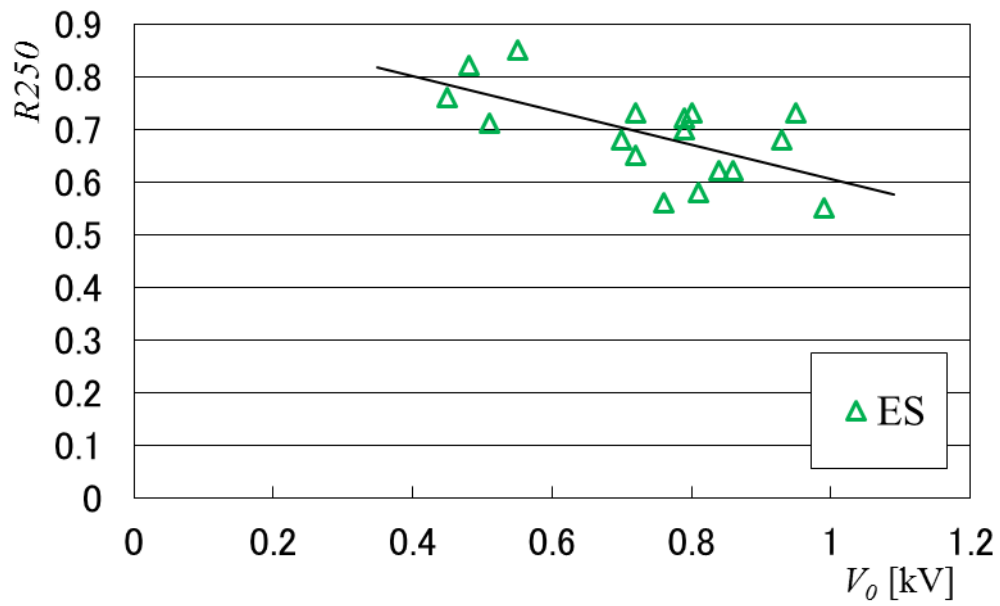


Fig.3-57 The R_{250} behavior with V_o of ES. The black line is an approximate curve calculated by the least squares method. The samples are chosen with $100 < D < 150$ [μm]; $10 < N < 20$ [$1/\text{mm}^2$].

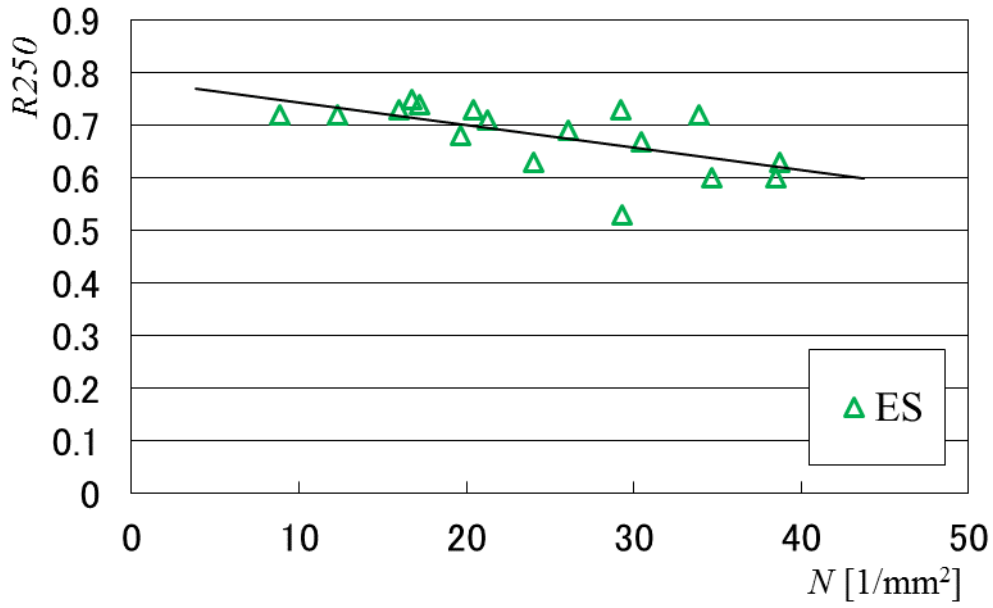


Fig.3-58 The R_{250} behavior with N of ES. The black line is an approximate curve calculated by the least squares method. The samples are chosen with $0.9 < V_o < 1.1$ kV; $90 < D < 150$ $[\mu\text{m}]$.

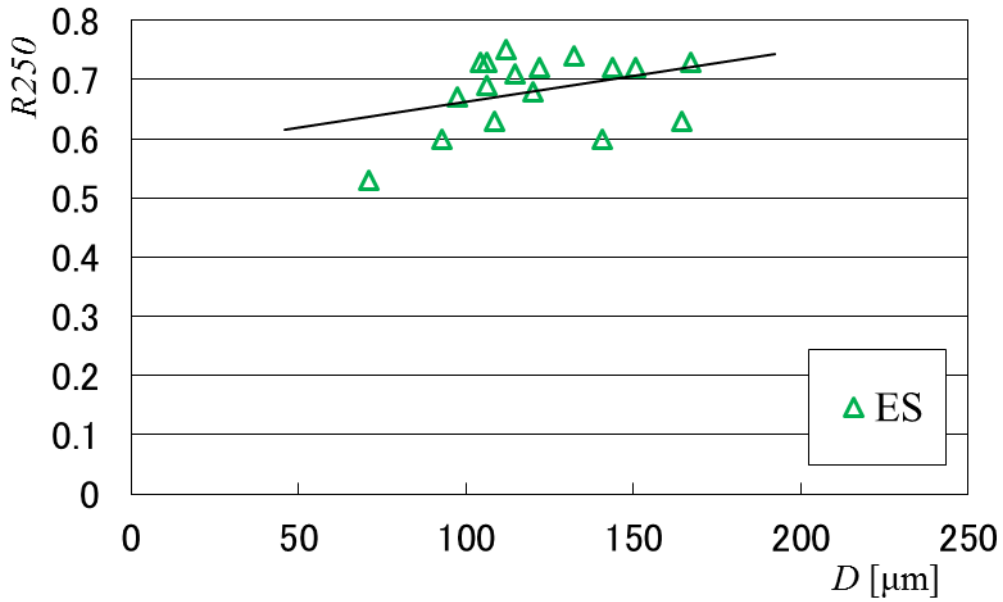


Fig.3-59 The R_{250} behavior with D of ES. The black line is an approximate curve calculated by the least squares method. The samples are chosen with $0.9 < V_o < 1.1$ kV; $10 < N < 40$ $[1/\text{mm}^2]$.

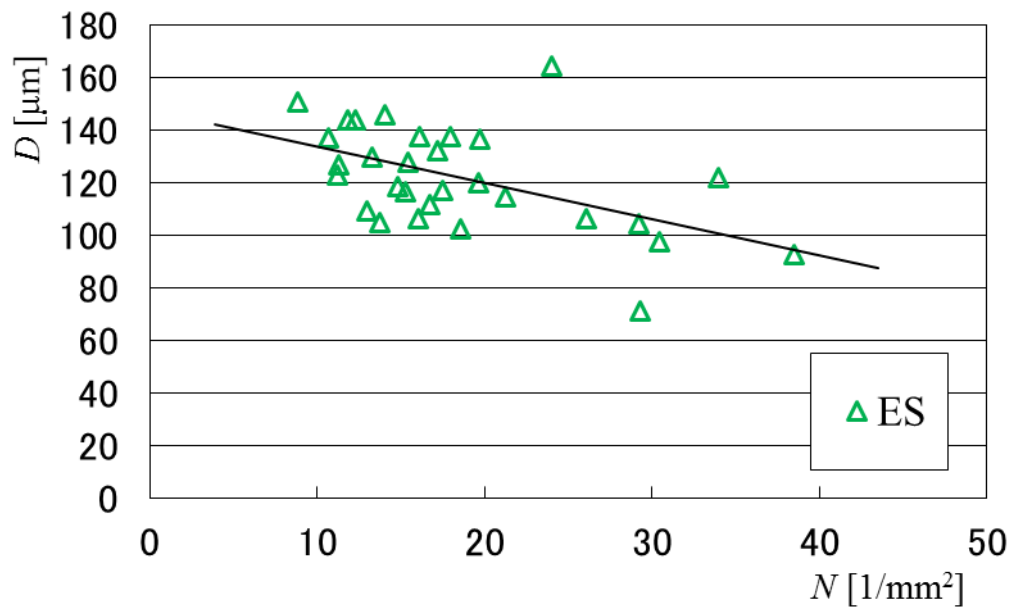


Fig.3-60 Relationship of N and D of ES electrets.
The black line is an approximate curve calculated by the least squares method.

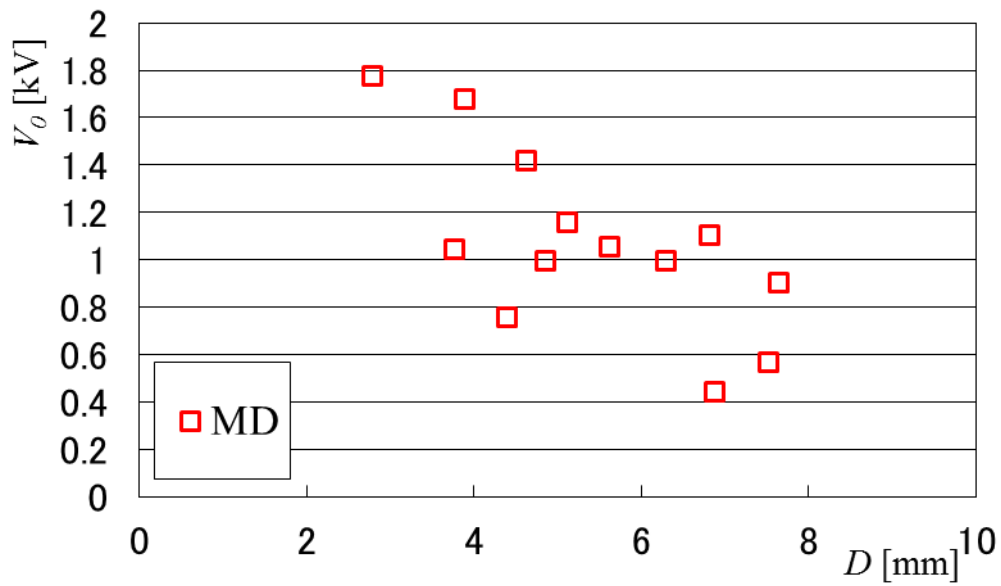


Fig.3-61 Relationship between D and V_0 of MD samples

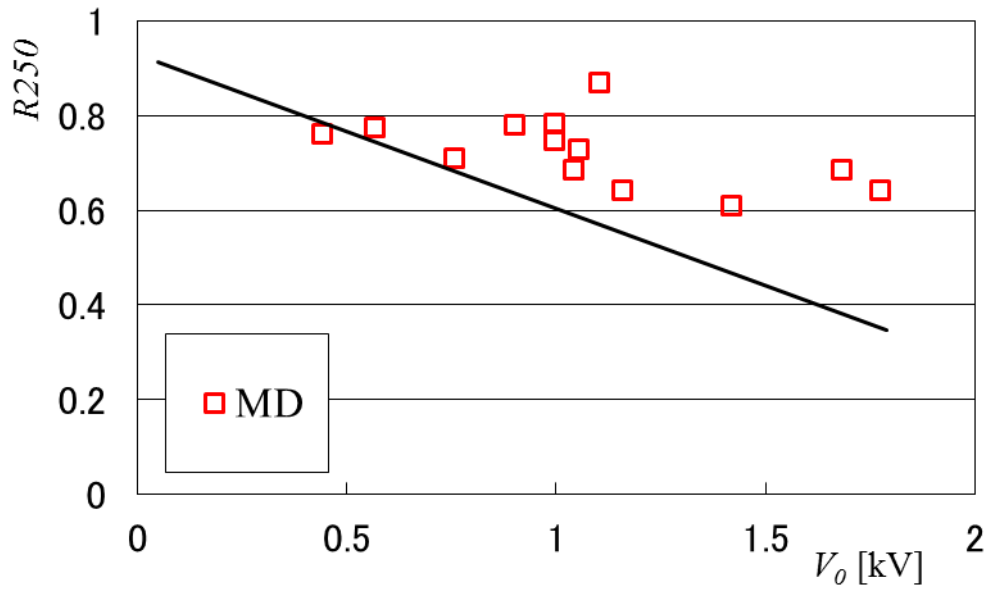


Fig.3-62 Relationship between V_0 and R_{250} of MD samples; solid line is estimation from Eq. (3-2)

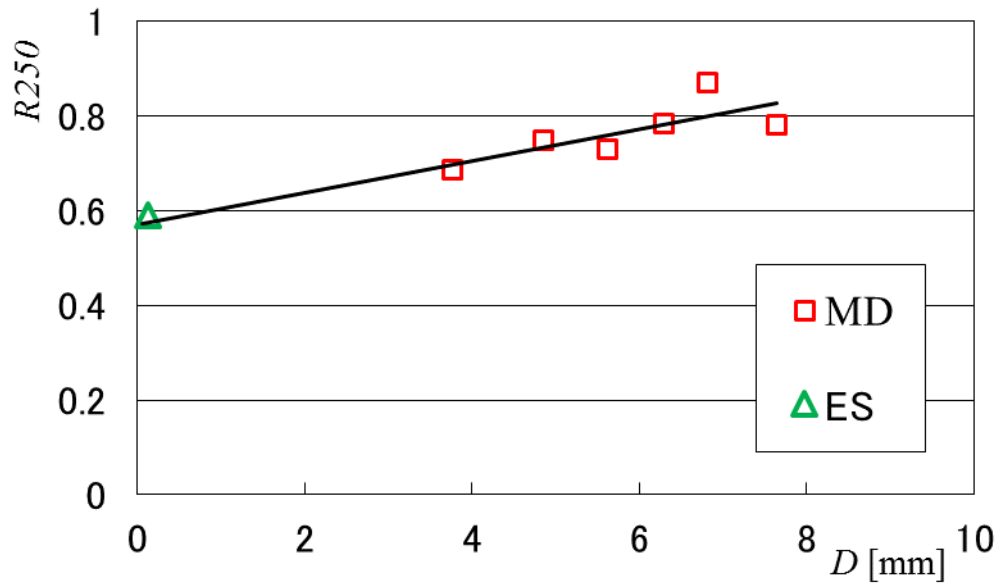


Fig.3-63 Dependence of R_{250} on D of MD samples; the samples are chosen with $-0.9 < V_0 < -1.1$ kV; triangle symbol represents the estimation of R_{250} of ES samples

・ 3-4 結論

本章は静電噴霧法で作成したシリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に影響を与える因子を明らかにするため、2-2-4 の静電噴霧グリッド電極タイプ実験装置を使用して、ES サンプルを作成するとともに、単一のシリカ凝集体を有するサンプルを手動液滴形成法(MD)で作成した。次に、画像解析により各サンプルの表面写真からシリカ凝集体対サンプルの面積率 fa ; シリカ凝集体の点密度 N ; シリカ凝集体の平均直径 D を測定した。そして、各サンプルについて加熱試験により 250℃における電荷保持率 $R250$ を測定した。

その結果、エレクトレットの初期表面電位 V_0 の増加に伴い $R250$ の値は低下し、ES サンプルにおいては、平均直径が同一であれば、 V_0 に対して $R250$ は線形に変化した。

また、ES は、 D の増加および N の減少とともに $R250$ が上昇した。一方、 N が一定の MD サンプルの $R250$ はシリカ凝集体の直径に伴い増加した。そして、MD の $R250$ の実験値は、ES における $R250$ と D の関係から得られる最少二乗法の近似直線と良い一致を示した。これらの結果から、シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性を示すパラメーターである $R250$ は、凝集体径 D の影響を強く受けることが明らかとなった。これは、凝集体の径が大きいほど、フッ素樹脂フィルム・シリカ凝集体・空気が接するシリカ凝集体円周部の割合が減少することで、この領域でのシリカ凝集体からフッ素樹脂フィルムへの負電荷の拡散が抑制されたためと推測される。

第4章 帯電方法と濡れ性を改善したコロイダルシリカを用いたシリカ凝集体エレクトレットの作製と特性評価

・4-1 背景

前章でシリカ凝集体の径が増大すると、シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性が向上することが明らかとなった。しかし、コロイダルシリカを静電噴霧により塗布すると、必然的にクーロン反発による液滴の分裂が生じる。2章で最適化した静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレットの作製方法（グリッド電極タイプ）では、このようなコロイダルシリカ液滴の微細化は抑制されたが、通常のスプレー塗布より微細な液滴が生じることは避けられなかった。

また、シリカ凝集体エレクトレットを増大させれば、シリカ凝集体の高さも増大する。エレクトレットを ECS に用いる場合、エレクトレットは2つの電極の間にギャップを介して設置される。マイクロフォンの場合、ECS のギャップ幅は通常 $20\ \mu\text{m}$ 程度である。従って、シリカ凝集体の高さは ECM のギャップ幅より小さくする必要がある。そのため、シリカ凝集体の形状は高さを抑えつつ径が大きい扁平な形状であることが望ましいと思われる。一方、疎水性の PFA フィルムではコロイダルシリカと PFA フィルムの接触角が大きいため、液滴は半球に近い形状となるため、通常の乾燥では扁平な形状にすることは困難である。

本研究ではまずコロイダルシリカを PFA フィルム表面にスプレー塗布し、乾燥する前にコロナ放電でチャージすることで、液滴の微細化を抑え、シリカ凝集体に選択的に負電荷をチャージすることを考えた。通常のスプレー塗布であれば静電噴霧よりも液滴が微細化を抑えられるのは自明であるが、さらに塗布直後の乾燥する前の液滴に状態であれば、コロナ放電により液滴は空気よりもはるかに誘電率が高いため、電界にひきつけられて形状が変形する。その結果、液滴に電界が集中し、負電荷が液滴に引きつけられる。その後液滴を乾燥させることで負電荷を選択的にチャージしたシリカ凝集体が得られると考えた。

次に、グリセリンを用いてコロイダルシリカ液滴の接触角を低減させることを考えた。コロイド溶液の液滴の乾燥時に蒸発速度が速いと、コーヒーステイン現象が生じて扁平な形状の堆積物が得られ、液滴の接触角が小さいほど、コーヒーステイン現象が生じやすいことが知られている[15]。すなわち、フッ素樹脂表面におけるグリセリ

ンの接触角は水より小さいことから[16], コーヒーステイン現象が促進され, 乾燥後に形成されるシリカ凝集体の形状がより扁平になるのではないかと考えた。本章では, コロイダルシリカ塗布直後にコロナ放電を行うことで, クーロン反発による液滴の微細化を抑制したシリカ凝集体エレクトレットを作製した。次に, グリセリンを混合したコロイダルシリカを塗布するとともに, あらかじめグリセリンを均一に PFA フィルム表面に塗布した後, コロイダルシリカを塗布することでコロイダルシリカの濡れ性を改善してシリカ凝集体エレクトレットを作製した。そして得られたシリカ凝集体の形状とエレクトレットの耐熱性を調べることで, シリカ凝集体の径の増大により ES 法により得られるシリカ凝集体エレクトレットと同等の耐熱性を有しながら, より薄いシリカ凝集体エレクトレットの作製方法について検討した。

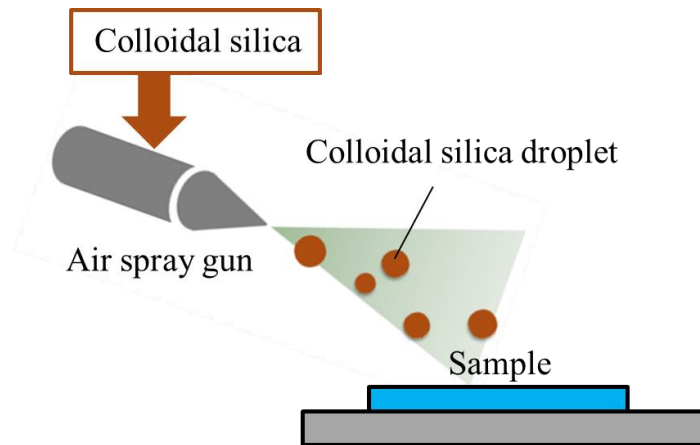
・4-2 実験方法

・4-2-1 実験材料

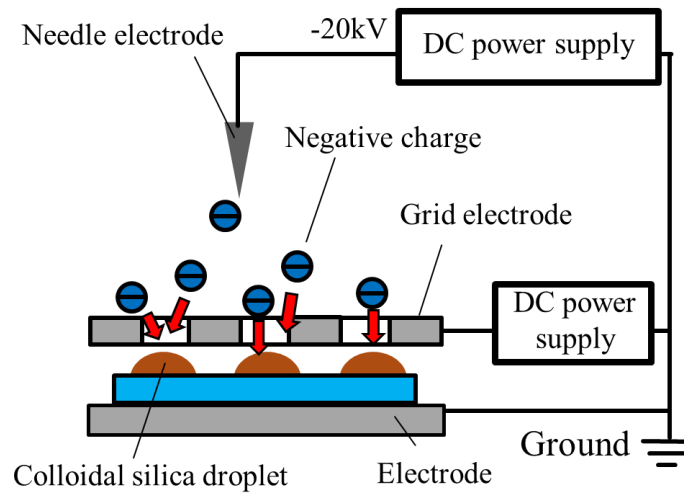
2-2-1 と同様に、厚さ 12.5 μ m の PFA フィルムを 0.1 の市販の Al 板上に真空溶着により、サンプルとした。

・4-2-2 シリカ塗布直後にコロナ放電で液滴チャージの SC 法(Spraying colloidal silica and charging droplets)でシリカ凝集体エレクトレットを作成

本章は以下三つの方法でシリカ凝集体エレクトレットを作成し、そして ES サンプルと比較する。まずシリカ凝集体の平均直径を増やすため、Fig.3-1 に示すようにスプレーガンでコロイダルシリカをスプレー塗布した後、液滴が乾燥する前に負電荷をチャージした。Fig.3-1(a)のように、高電圧を負荷せずにコロイダルシリカのスプレー塗布を行った。ES と違って、スプレーノズルの方向はサンプル中心へ照準した。ノズルからサンプル中心までの距離は 18~20cm、塗布時間は 6~12 秒。そしてスプレー塗布直後（塗布後 10 秒以内）に、Fig.3-1(b)に示すように針電極とグリッド電極を用いてサンプル表面に塗布されたコロイダルシリカ液滴のチャージを 15 秒に行った。その後、コロイダルシリカを自然乾燥させてシリカ凝集体エレクトレットとした。この方法で作製したシリカ凝集体エレクトレットを SC サンプル(spraying colloidal silica and charging droplets)とした。



(a)

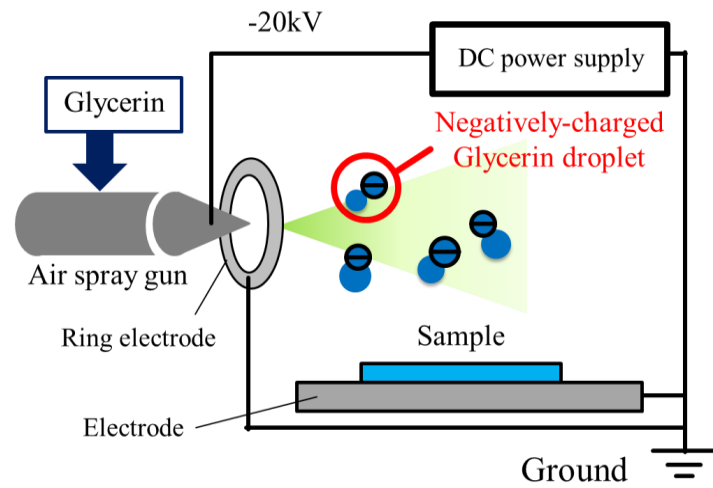


(b)

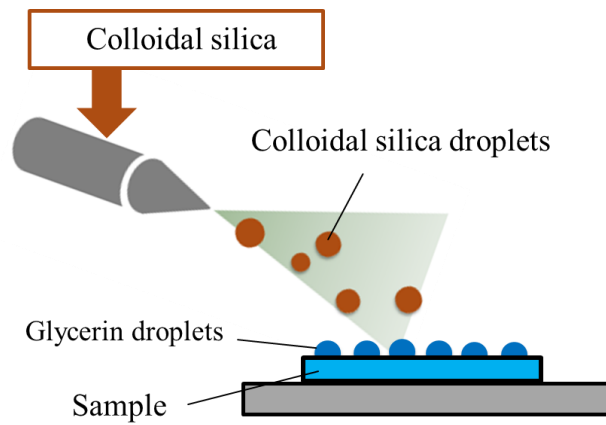
Fig.4-1 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using SC method

・ 4-2-3 グリセリンを塗布後に SC 法を行うことの GSC 法(Glycerin pre-coating before SC)でシリカ凝集体エレクトレットを作成

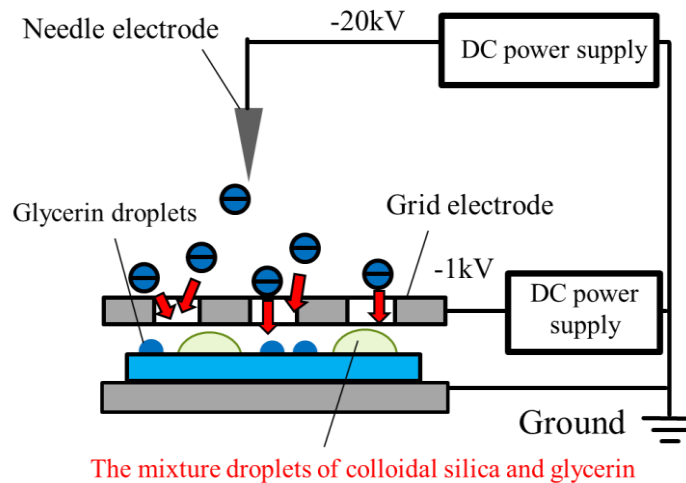
次に、シリカ凝集体の高さを減らすため、Fig.4-2 に示すようにあらかじめ静電噴霧によりグリセリン液滴を微細にサンプルにプレコーティングした後に SC と同様にコロイダルシリカの塗布とチャージを行った。まず Fig.4-2(a)のように一般的な静電噴霧法を利用して PFA フィルム表面に微細なグリセリン液滴を塗布した。スプレーガンノズルからサンプルまでの距離は 20cm。塗布時間は 10 分。-20kV に負荷した金属スプレーガン (SPRAY-WORK 株式会社タミヤ) の前方にリング電極を設けることで液滴を帯電させた。その後 Fig.4-2(b)と Fig.4-2(c)に示すように、SC と同様の手法でコロイダルシリカ液滴のスプレー塗布とコロナ放電による負電荷のチャージを行った。グリセリンは常温で蒸発しにくいいため、160℃のホットプレート上に 10min 保持してサンプルを加熱することで、シリカ凝集体を得た。この方法で作製したシリカ凝集体エレクトレットを GSC サンプル(glycerin pre-coating before SC)とした。



(a)



(b)



(c)

Fig.4-2 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using GSC method

・ 4-2-4 グリセリンとシリカの混合溶液塗布の MC 法(Spraying mixed solution and charging droplets) でシリカ凝集体エレクトレットを作成

最後はコロイダルシリカとグリセリンの混合溶液をスプレーした。グリセリン (P9C06, 健栄製薬株式会社) とコロイダルシリカ (20L, 日産化学) の混合溶液を用いて, Fig.4-3 に示すように SC と同様の手法でスプレー塗布とコロナ放電によるチャージを行った。コロイダルシリカとグリセリンの混合割合は質量比の 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5。ノズルからサンプル中心までの距離は 18~20cm, 塗布時間は 6~12 秒。その後, グリセリンを蒸発させるため, GSC 法と同様に 160℃のホットプレート上に 10min 保持してサンプルを加熱することで, シリカ凝集体を得た。この方法で作製したシリカ凝集体エレクトレットを MC サンプル (spraying mixed solution and charging droplets)とした。

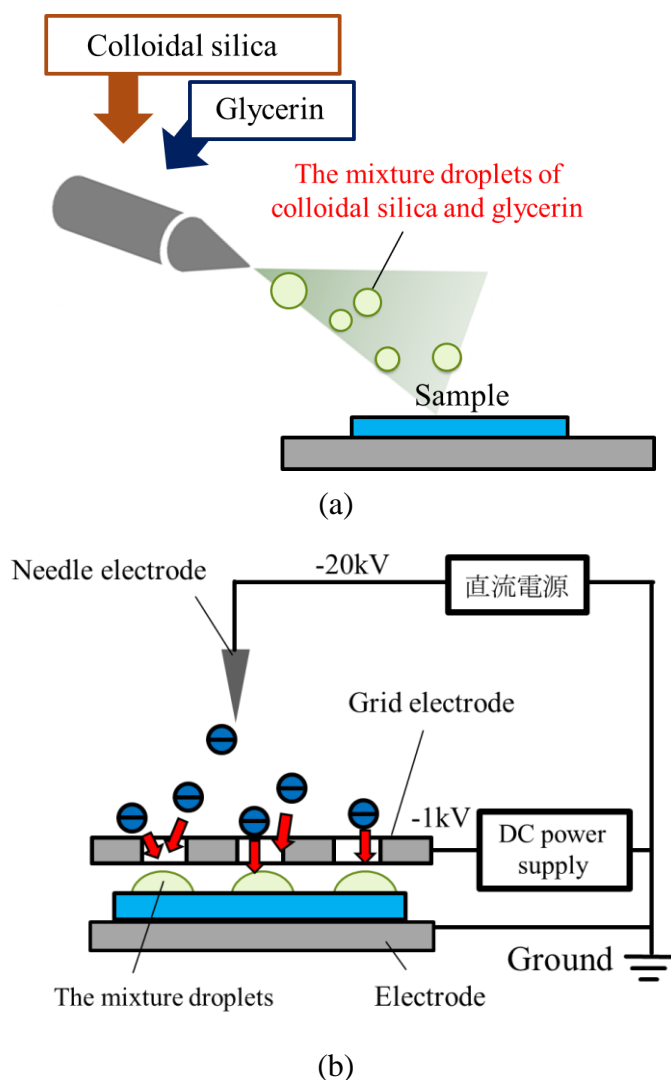


Fig.4-3 Experimental setup for preparation of silica-agglomerate electret using GSC method

・4-2-5 シリカ凝集体エレクトレットの耐熱試験

2-2-6 に説明どおり，作製したサンプルの加熱試験はホットプレート上で行った。静電電位計 ESD を用いて初期表面電位 V_0 を測定した。Fig.4-4 に加熱試験時の表面電位測定結果の例を示す。実験データ間を線形補間することで 250°C における表面電位の大きさ V_{250} を求めた。また，サンプル MC および GSC は作製時に $160^{\circ}\text{C}10\text{min}$ で加熱するため， V_0 については，MC および GSC は加熱試験直前の電位とする，ES および SC 実験データ間の線形補間を用いて計算した 160°C の表面電位の大きさとした。Table.3-1 の ES サンプルの V_0 は常温で測定したが，本章の研究のため，全部 160°C での電位を使用した。シリカ凝集体の塗布量 ms はサンプル塗付前とシリカ凝集体乾燥後の質量の差とした。また，マイクロメータを使用して，サンプル中心とまわり合計九点のシリカ凝集体の高さを測定し，その平均値をシリカ凝集体最大高さ h とした。さらに，凝集体の平均直径 D は，撮像画像からの ImageJ を用いた画像解析により計算した。

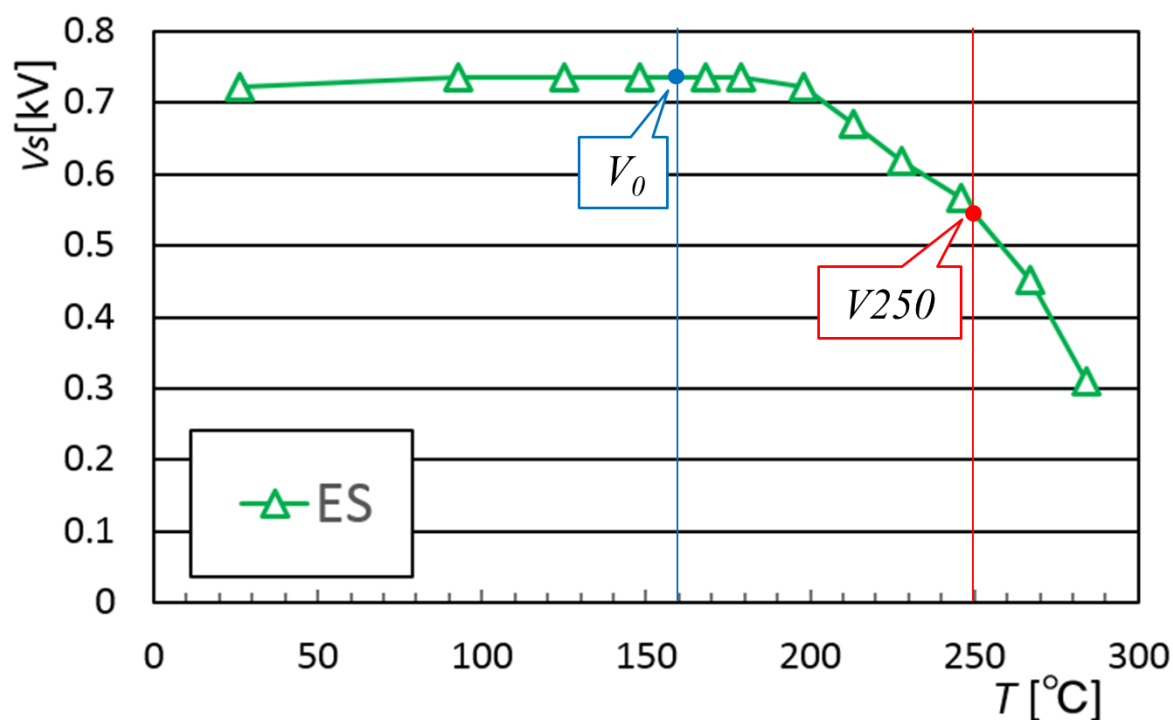


Fig.4-4 Typical V_s behavior with temperature in heating test.

V_i : initial value of surface electric potential;

V_{250} : surface electric potential at 250°C ;

・ 4-3 実験結果と分析

ES 法 (Electrostatic spraying), SC 法(Spraying colloidal silica and charging droplets), GSC 法(Glycerin pre-coating before SC)と MC 法(Spraying mixed solution and charging droplets)を用いて, 作製したシリカ凝集体エレクトレットの測定結果は以下に示す (以下は ES 法, SC 法 GSC 法と MC 法で)。作製したシリカ凝集体エレクトレットの測定結果は以下に示す。

Table.4-1 から Table.4-3 には SC 法, GSC 法と MC 法で作製したシリカ凝集体エレクトレットの実験条件と実験結果を示す。Table.4-3 の混合割合はコロイダルシリカとグリセリンの質量比だった。Fig.4-5~Fig.4-74 は各サンプルの実体顕微鏡による表面写真である。Fig.4-75~Fig.4-96 は各サンプル加熱実験の電荷保持率 Re と温度 T の関係曲線である。そして 2-2-6 に説明どおり, 各サンプル 250℃での電荷保持率 R_{250} を計算した。

Table.4-1 Experimental conditions and experimental results of SC samples

Sample Code	塗布量 ms (g/m ²)	初期表面電位 V_o (kV)	高さ h (μm)	平均直径 D (μm)	$R250$	$V250$
SC01	5.93	1.06	69	129.17	0.70	0.74
SC02	3.58	1.09	43	76.67	0.75	0.82
SC03	9.61	1.04	73	118.36	0.76	0.79
SC04	21.09	1.04	129	241.47	0.77	0.80
SC05	15.69	1.03	89	179.35	0.87	0.90
SC06	6.55	0.99	73	94.20	0.72	0.71
SC07	21.81	0.99	138	184.70	0.73	0.72
SC08	14.56	1.07	93	154.40	0.72	0.77
SC09	17.78	1.05	114	172.83	0.79	0.83
SC10	12.36	1.04	93	180.37	0.73	0.76
SC11	2.74	1.03	35	78.23	0.53	0.55
SC12	4.83	1.03	69	104.14	0.78	0.80
SC13	6.24	1.03	78	101.55	0.66	0.68
SC14	5.2	0.98	91	126.20	0.73	0.71
SC15	10.11	1.11	65	112.14	0.75	0.83
SC16	4.67	0.81	46	95.26	0.87	0.70
SC17	19.98	0.85	128	198.13	0.88	0.75
SC18	13	0.77	95	155.93	0.84	0.65
SC19	14.48	0.76	112	159.46	0.92	0.70
SC20	11.33	0.68	91	154.34	0.96	0.65
SC21	13.17	0.72	108	138.75	0.97	0.70
SC22	9.51	0.62	84	137.49	1.00	0.62
SC23	14.28	0.63	122	134.13	0.95	0.60

Table.4-2 Experimental conditions and experimental results of GSC samples

Sample Code	塗布量 ms (g/m ²)	初期表面電位 V_o (kV)	高さ h (μm)	平均直径 D (μm)	$R250$	$V250$
GSC01	12.75	0.69	51	197.40	0.95	0.66
GSC02	7.6	0.79	42	157.92	0.90	0.71
GSC03	16.04	0.92	66	152.71	0.79	0.73
GSC04	6.38	0.84	50	108.48	0.76	0.64
GSC05	5.96	0.85	36	103.65	0.80	0.68
GSC06	3.64	0.94	30	82.19	0.89	0.84
GSC07	7.17	0.8	50	84.23	0.86	0.69
GSC08	10.83	0.7	56	107.73	0.73	0.51
GSC09	11.74	0.86	65	129.45	0.84	0.72
GSC10	3.37	0.56	35	127.19	0.90	0.50
GSC11	4.63	0.67	45	120.44	0.91	0.61
GSC12	5.89	0.62	46	144.81	0.96	0.60
GSC13	8.08	0.67	42	200.41	0.83	0.56
GSC14	6.81	0.74	59	150.75	0.83	0.61
GSC15	4.78	0.62	42	115.37	0.94	0.58
GSC16	6.89	0.72	47	125.05	0.91	0.66

Table.4-3 Experimental conditions and experimental results of MC samples

Sample Code	混合割合	塗布量 ms (g/m ²)	初期表面電位 V_0 (kV)	高さ h (μm)	平均直径 D (μm)	$R250$	$V250$
MC01	1:1	1.81	0.86	22	78.29	0.89	0.77
MC02	1:1	4.23	0.78	32	88.80	0.92	0.72
MC03	1:1	5.12	0.68	42	107.88	0.88	0.60
MC04	1:1	14.34	0.54	76	206.18	0.8	0.43
MC05	1:1	8.06	0.69	47	129.25	0.78	0.54
MC06	1:1	6.69	0.62	46	134.74	0.83	0.51
MC07	1:1	0.87	0.76	15	80.60	0.64	0.49
MC08	1:1	1.72	0.47	19	89.67	0.82	0.39
MC09	1:1	1.06	0.75	17	80.44	0.87	0.65
MC10	1:1	0.95	0.77	13	82.51	0.75	0.58
MC11	1:1	0.81	0.76	11	82.17	0.87	0.66
MC12	1:2	1.76	0.85	18	87.64	0.78	0.66
MC13	1:2	2.82	0.65	26	87.47	0.86	0.56
MC14	1:2	3.84	0.65	38	89.45	0.92	0.60
MC15	1:2	3.21	0.63	31	88.68	0.92	0.58
MC16	1:2	9.18	0.35	61	149.70	0.72	0.25
MC17	1:2	5.97	0.75	50	143.62	0.93	0.70
MC18	1:2	4.73	0.42	39	117.74	0.89	0.37
MC19	1:2	5.06	0.61	44	102.48	0.86	0.52
MC20	1:3	1.07	0.67	16	81.77	0.81	0.54
MC21	1:3	1.01	0.43	15	89.07	0.75	0.32
MC22	1:3	1.44	0.62	15	86.68	0.82	0.51
MC23	1:3	1.44	0.51	21	84.75	0.82	0.42
MC24	1:3	1.44	0.61	20	100.78	0.84	0.51
MC25	1:3	2.36	0.66	28	104.86	0.87	0.57
MC26	1:3	1.83	0.47	23	97.64	0.92	0.43
MC27	1:3	2.83	0.45	24	121.71	0.84	0.38
MC28	1:5	0.82	0.5	13	86.75	0.67	0.35
MC29	1:5	1.11	0.63	17	93.01	0.81	0.51
MC30	1:5	0.88	0.58	12	92.30	0.84	0.49
MC31	1:5	1.94	0.5	18	115.46	0.88	0.44

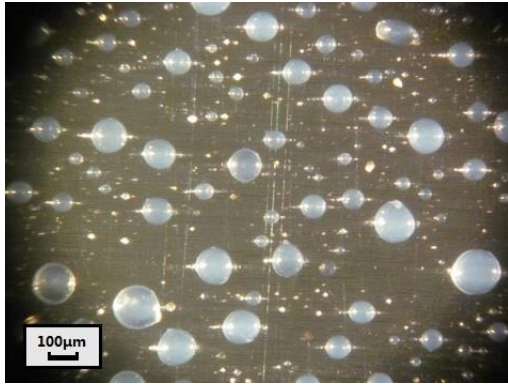


Fig.4-5 Samples SC01

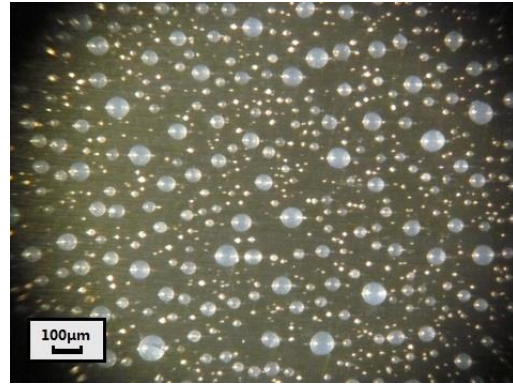


Fig.4-6 Samples SC02

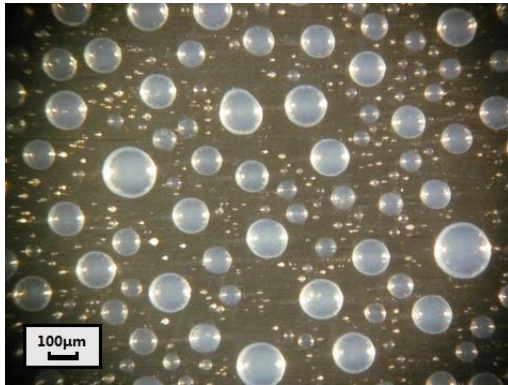


Fig.4-7 Samples SC03

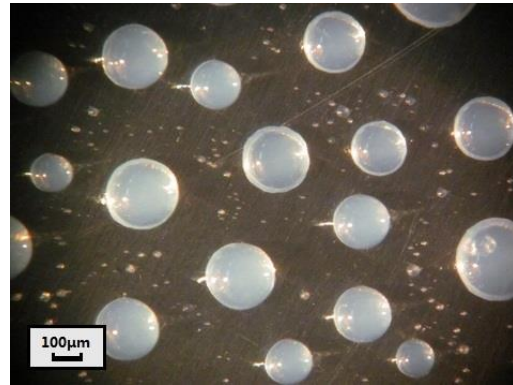


Fig.4-8 Samples SC04

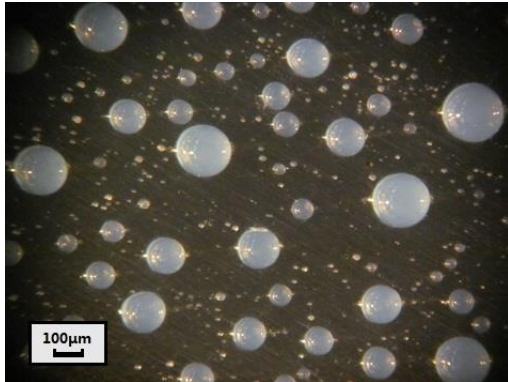


Fig.4-9 Samples SC05

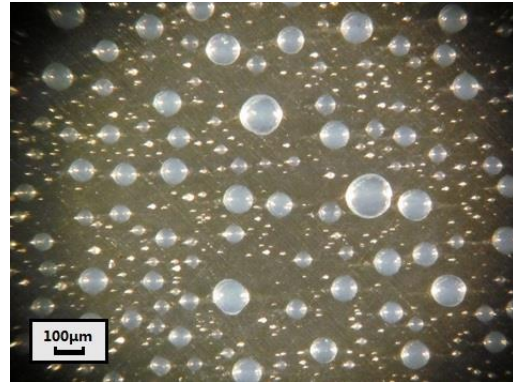


Fig.4-10 Samples SC06

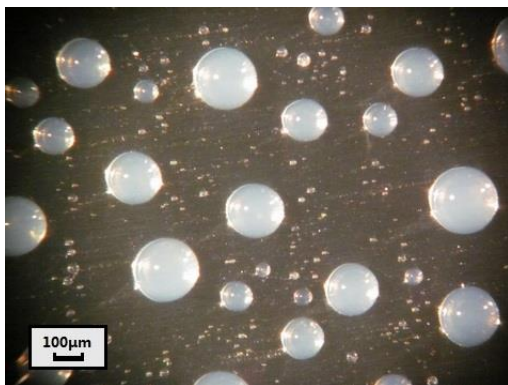


Fig.4-11 Samples SC07

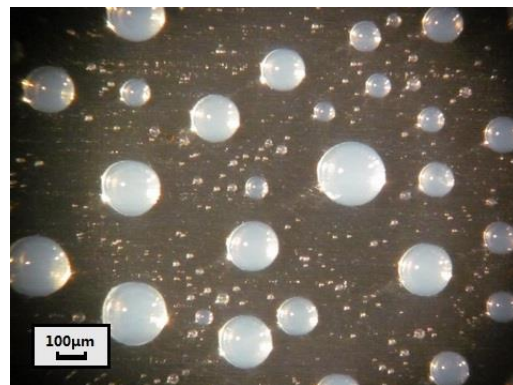


Fig.4-12 Samples SC08

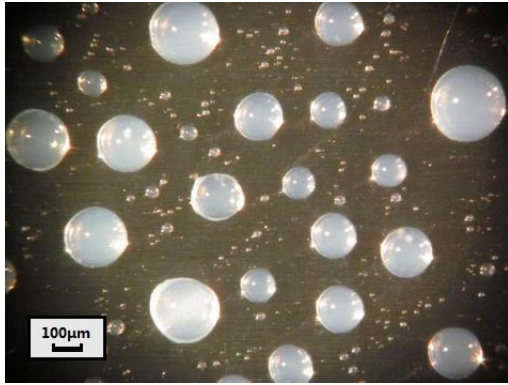


Fig.4-13 Samples SC09

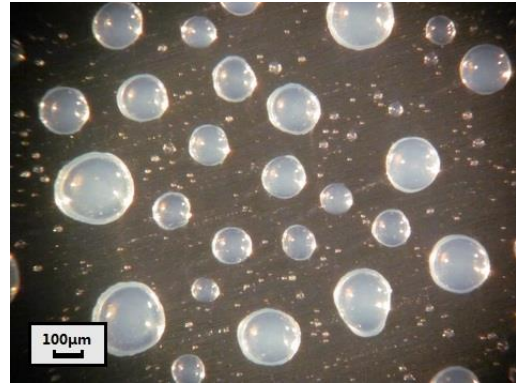


Fig.4-14 Samples SC10

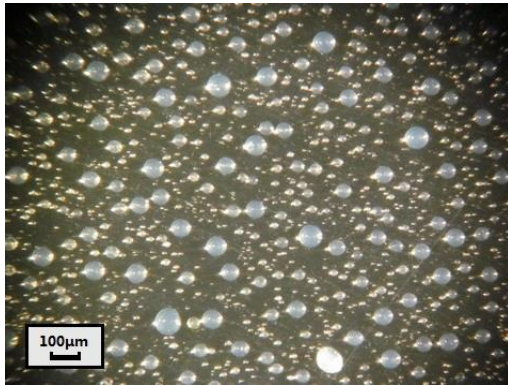


Fig.4-15 Samples SC11

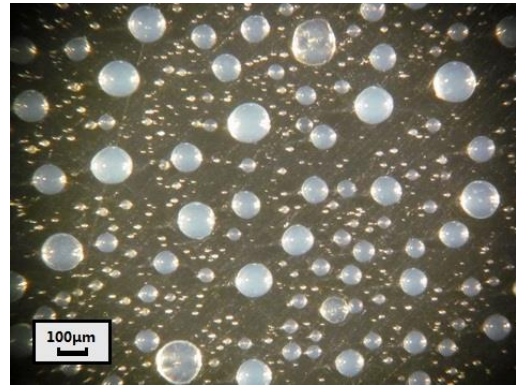


Fig.4-16 Samples SC12

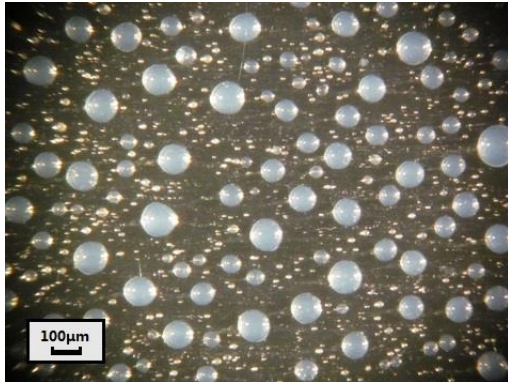


Fig.4-17 Samples SC13

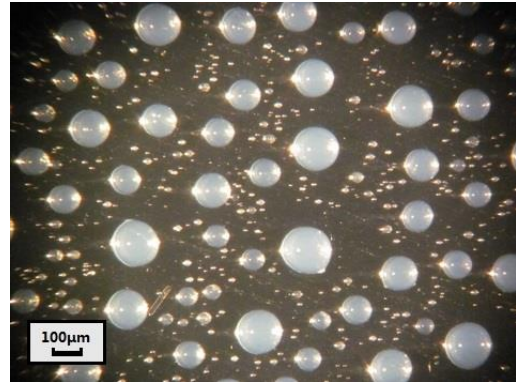


Fig.4-18 Samples SC14

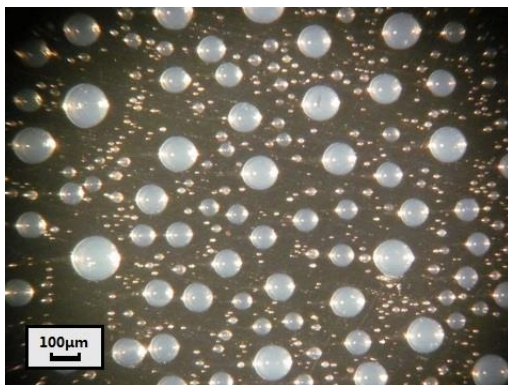


Fig.4-19 Samples SC15

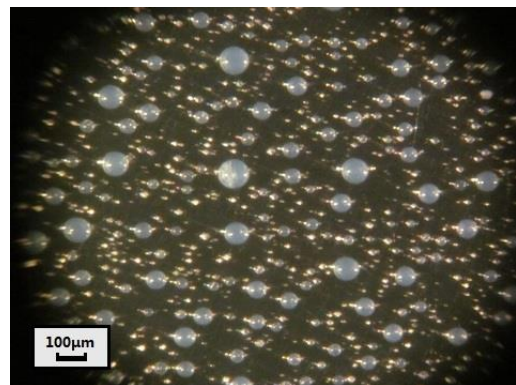


Fig.4-20 Samples SC16

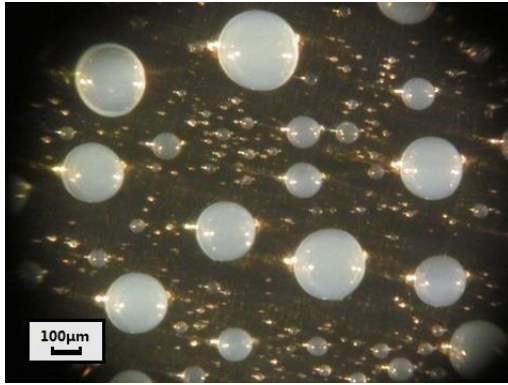


Fig.4-21 Samples SC17

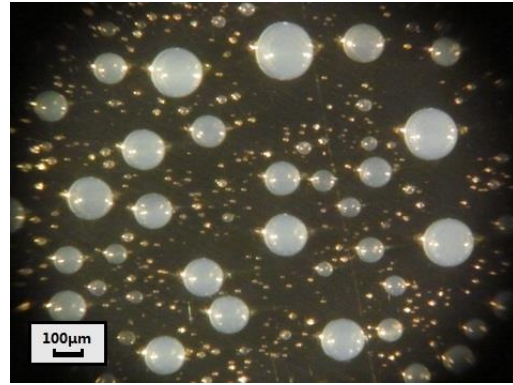


Fig.4-22 Samples SC18

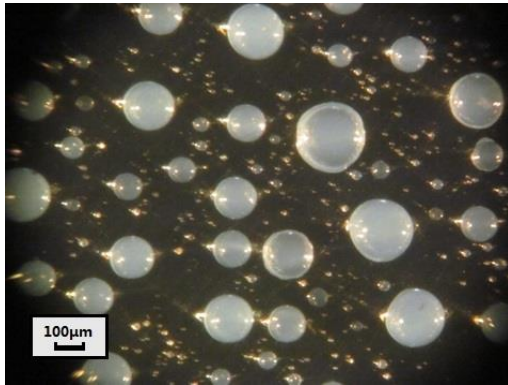


Fig.4-23 Samples SC19

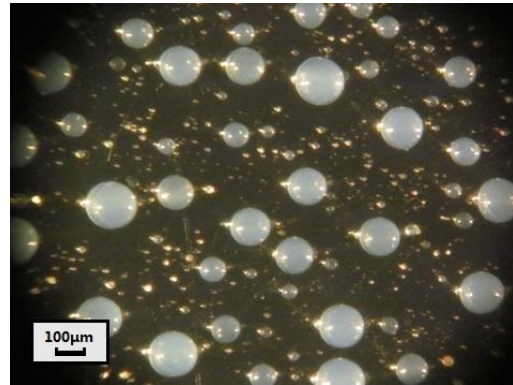


Fig.4-24 Samples SC20

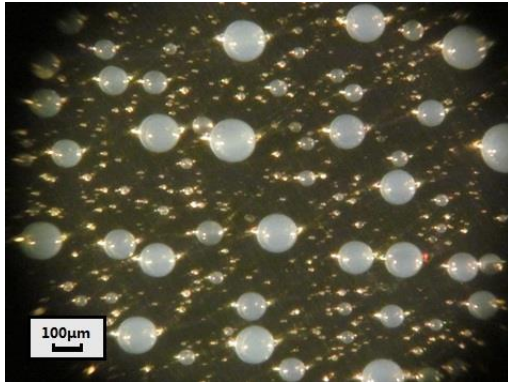


Fig.4-25 Samples SC21

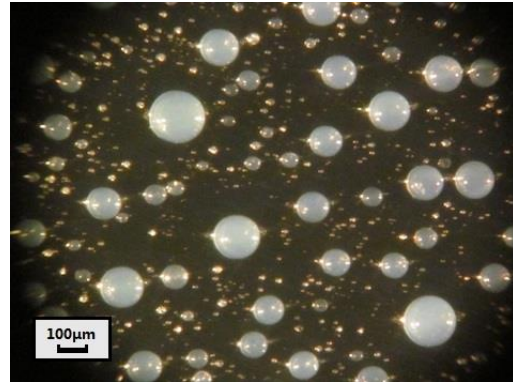


Fig.4-26 Samples SC22

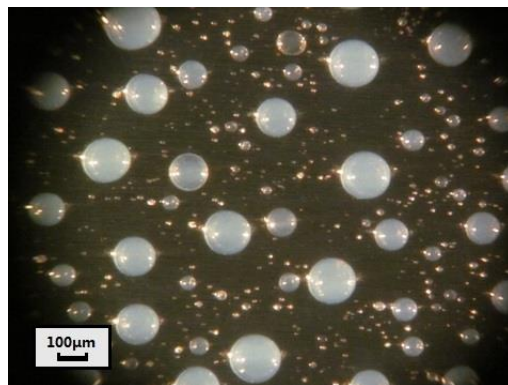


Fig.4-27 Samples SC23

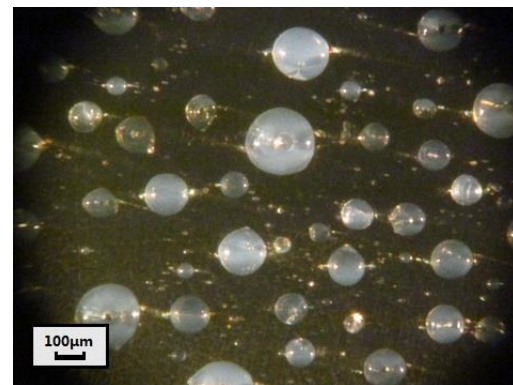


Fig.4-28 Sample GSC01

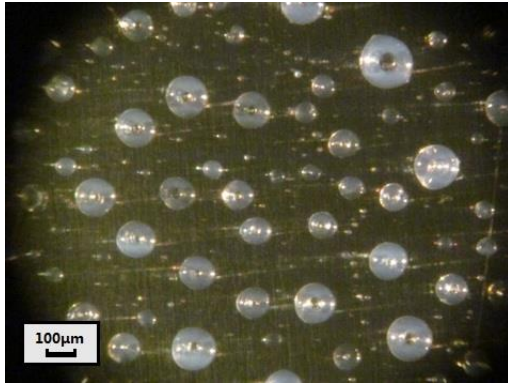


Fig.4-29 Samples GSC02

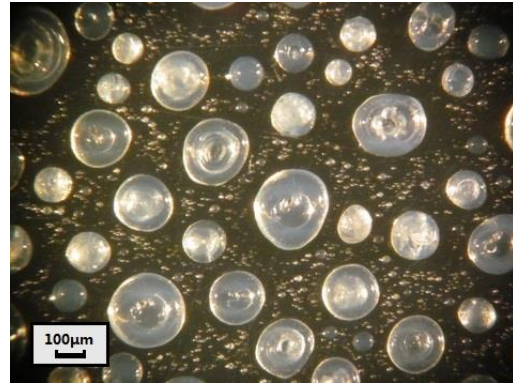


Fig.4-30 Samples GSC03

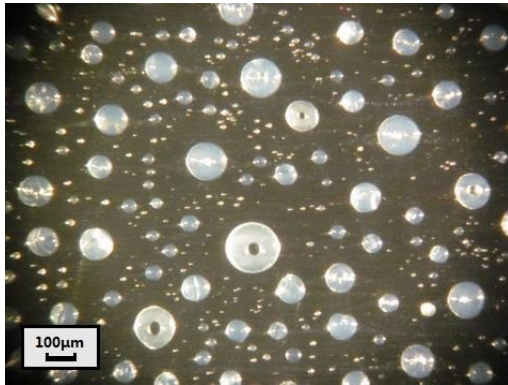


Fig.4-31 Samples GSC04

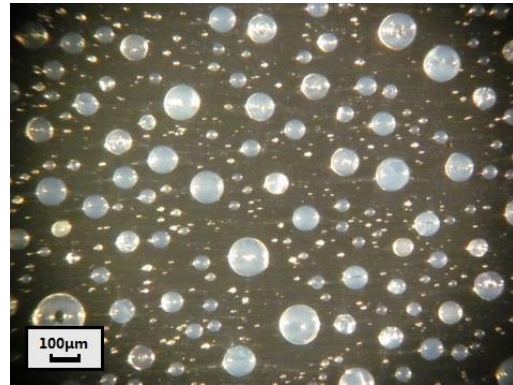


Fig.4-32 Samples GSC05

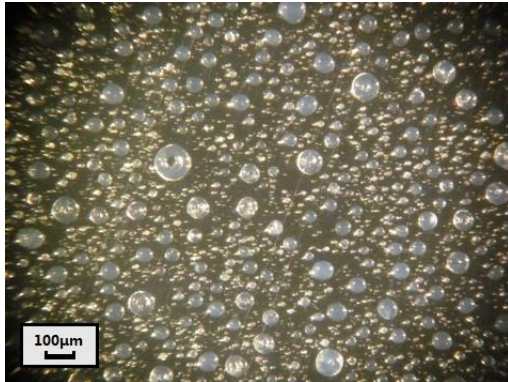


Fig.4-33 Samples GSC06

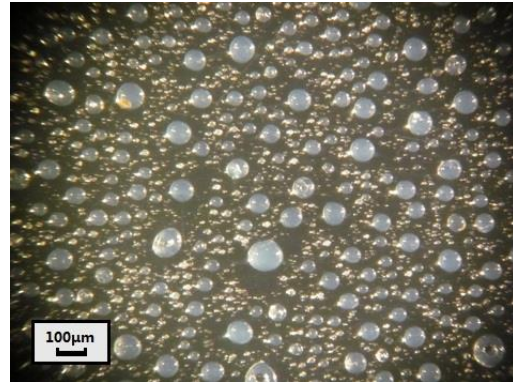


Fig.4-34 Samples GSC07

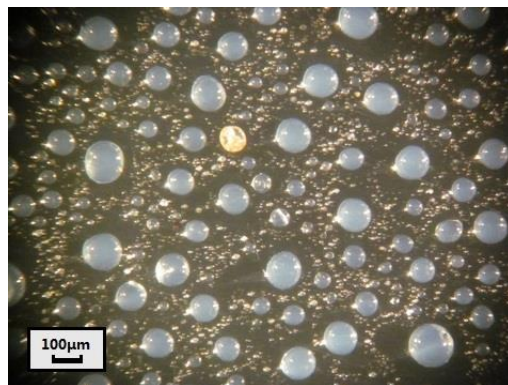


Fig.4-35 Samples GSC08

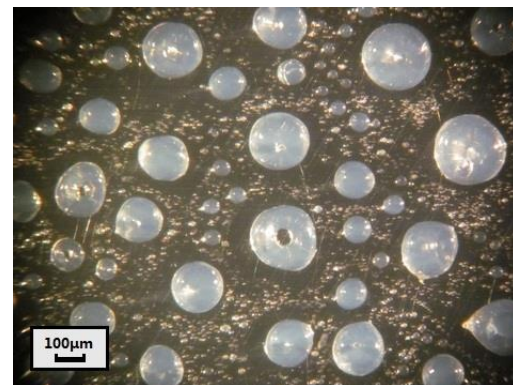


Fig.4-36 Sample GSC09

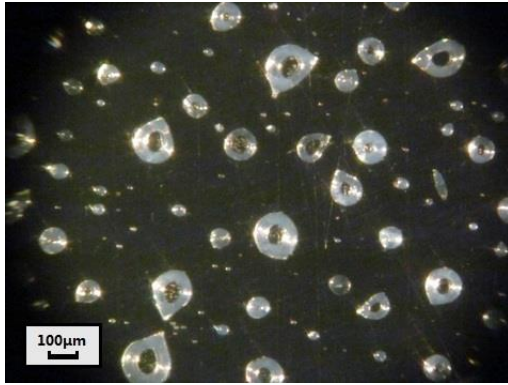


Fig.4-37 Samples GSC10

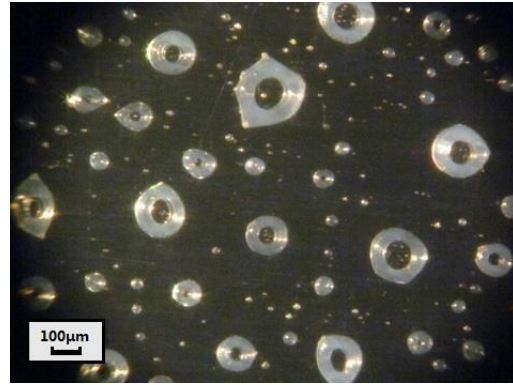


Fig.4-38 Samples GSC11

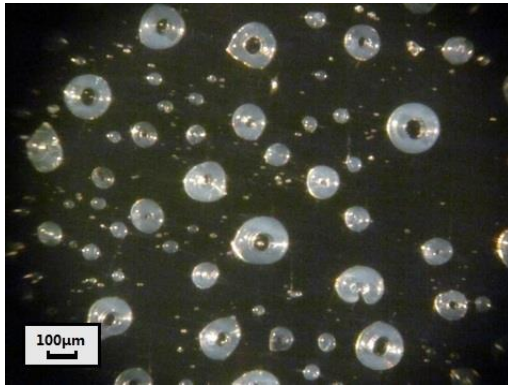


Fig.4-39 Samples GSC12

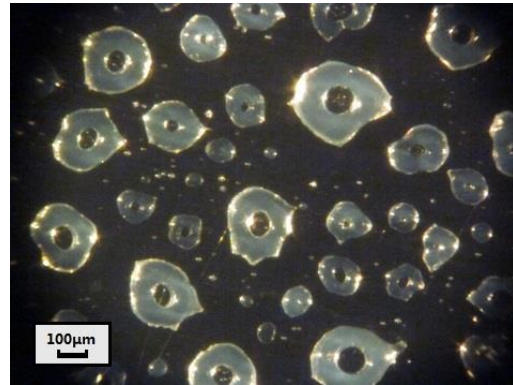


Fig.4-40 Samples GSC13

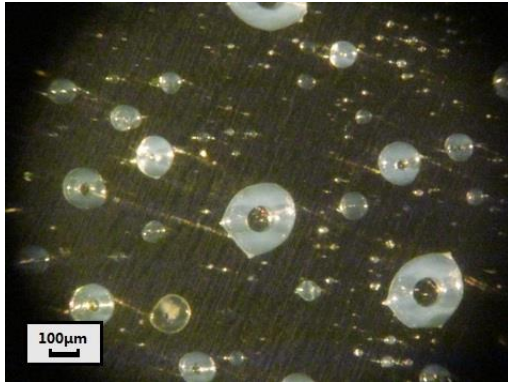


Fig.4-41 Samples GSC14

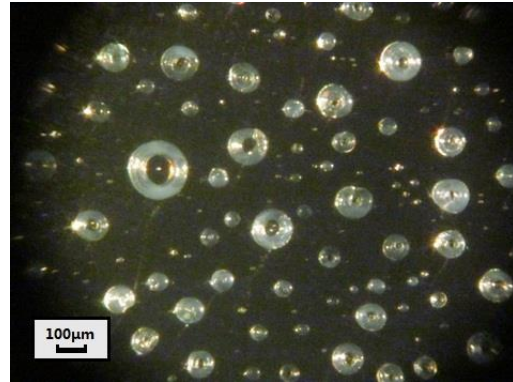


Fig.4-42 Samples GSC15

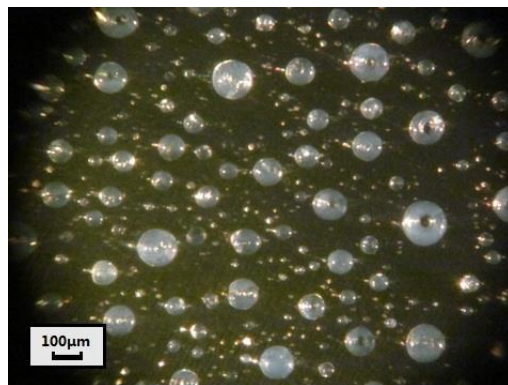


Fig.4-43 Samples GSC16

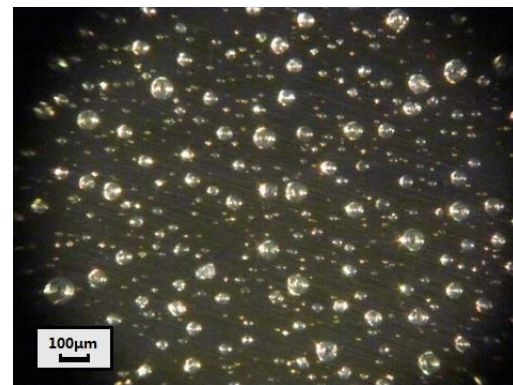


Fig.4-44 Sample MC01

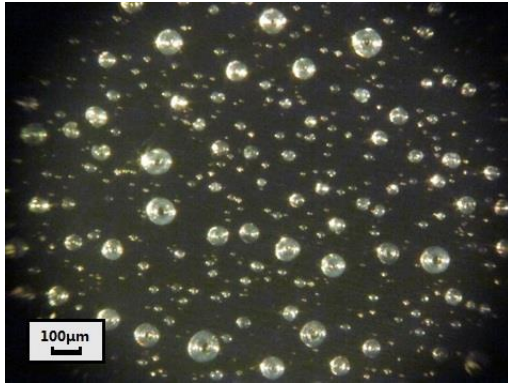


Fig.4-45 Samples MC02

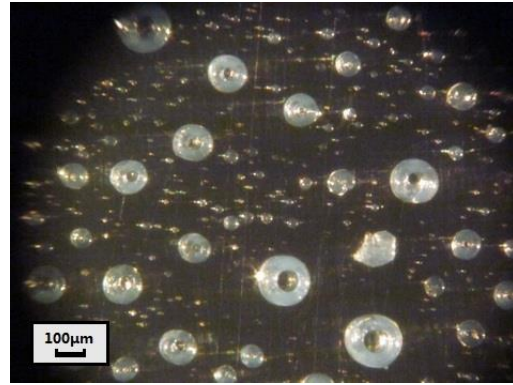


Fig.4-46 Samples MC03

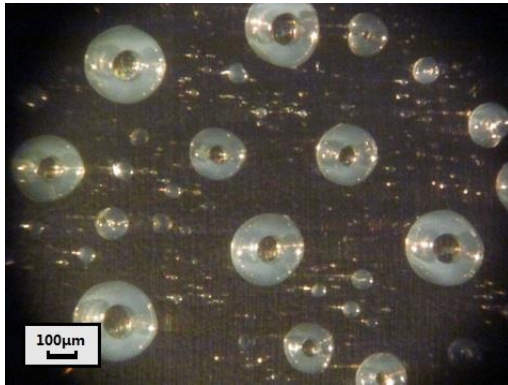


Fig.4-47 Samples MC04

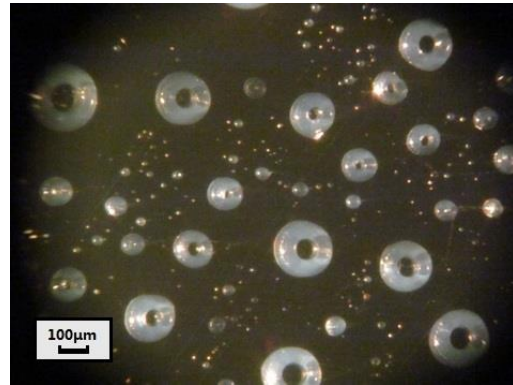


Fig.4-48 Samples MC05

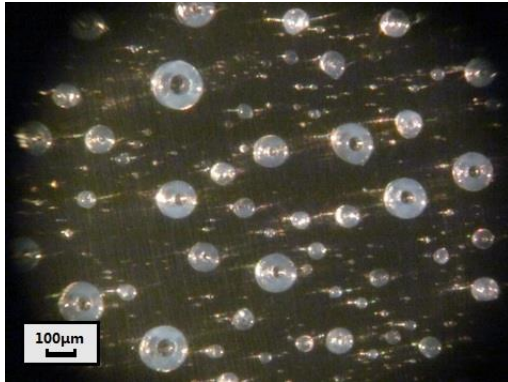


Fig.4-49 Samples MC06

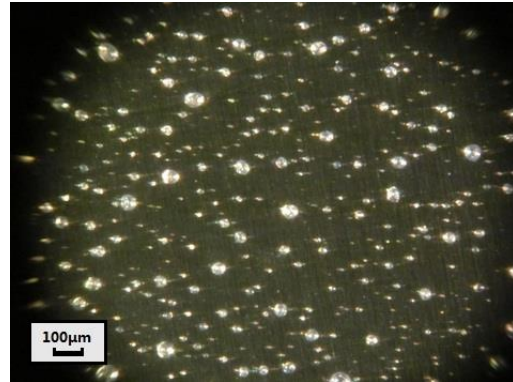


Fig.4-50 Samples MC07

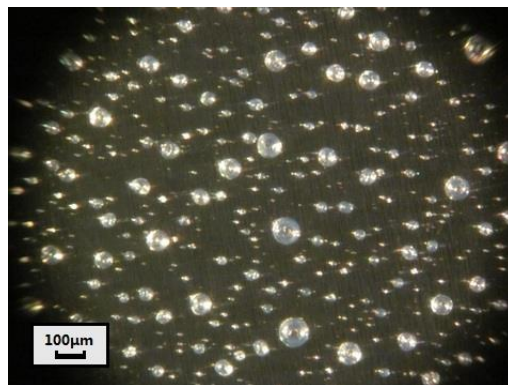


Fig.4-51 Samples MC08

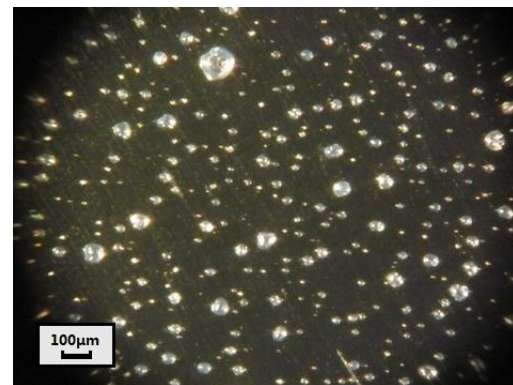


Fig.4-52 Sample MC09

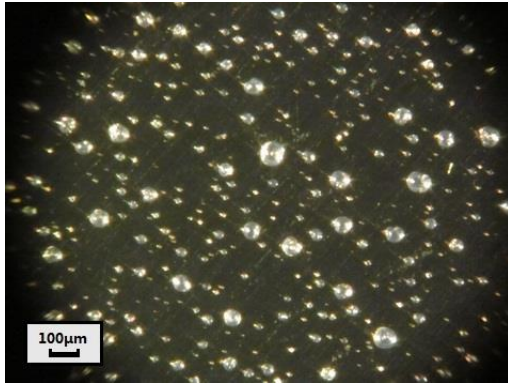


Fig.4-53 Samples MC10

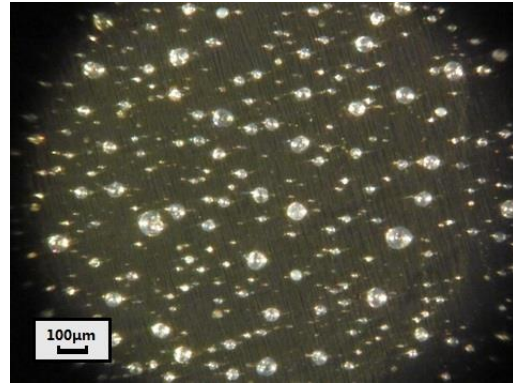


Fig.4-54 Samples MC11

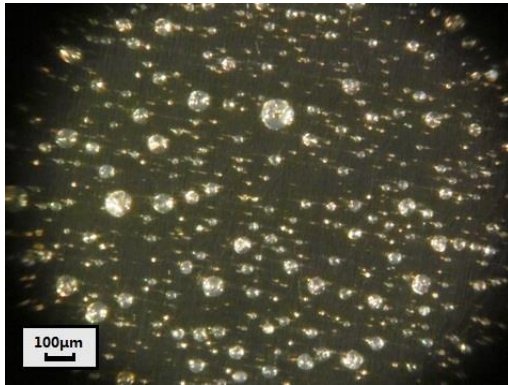


Fig.4-55 Samples MC12

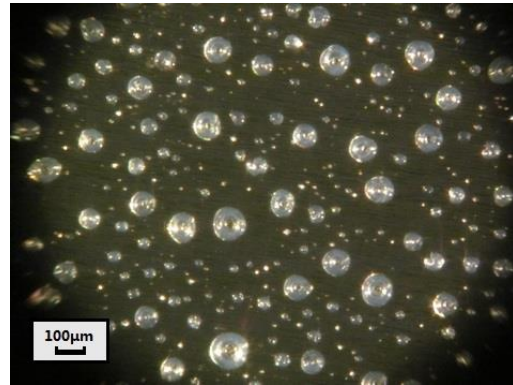


Fig.4-56 Samples MC13

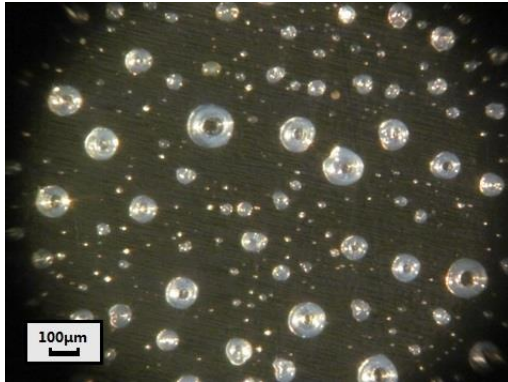


Fig.4-57 Samples MC14

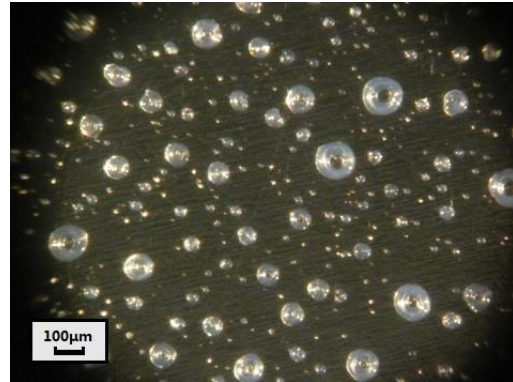


Fig.4-58 Samples MC15

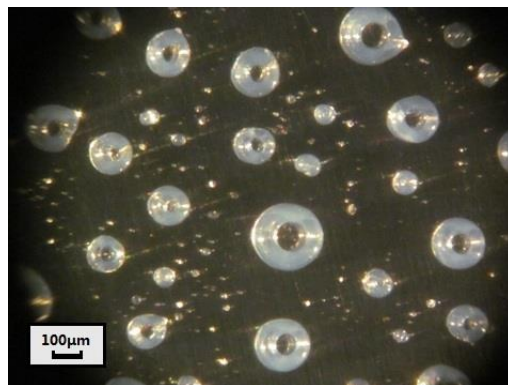


Fig.4-59 Samples MC16

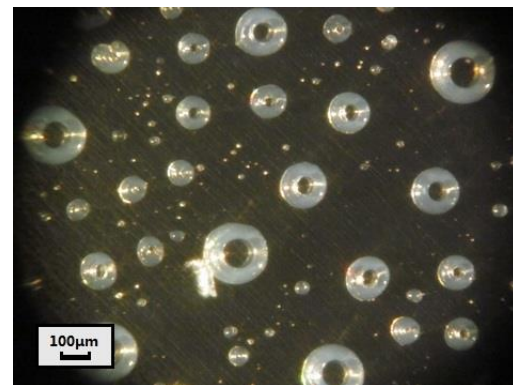


Fig.4-60 Sample MC17

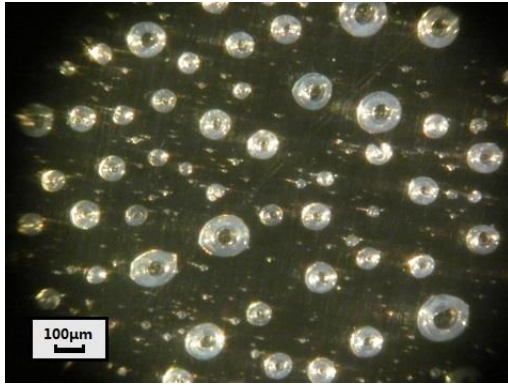


Fig.4-61 Samples MC18

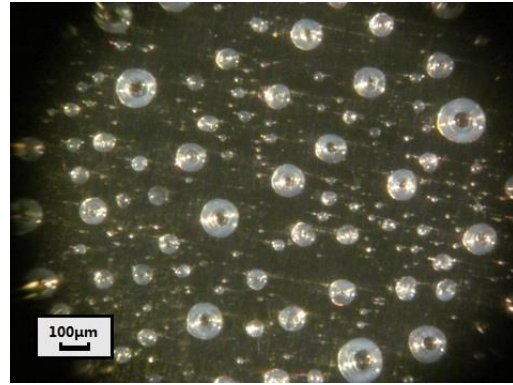


Fig.4-62 Samples MC19

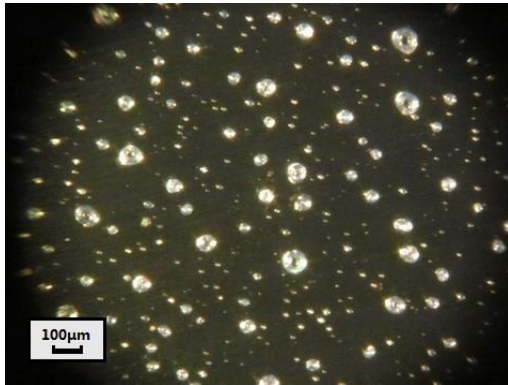


Fig.4-63 Samples MC20

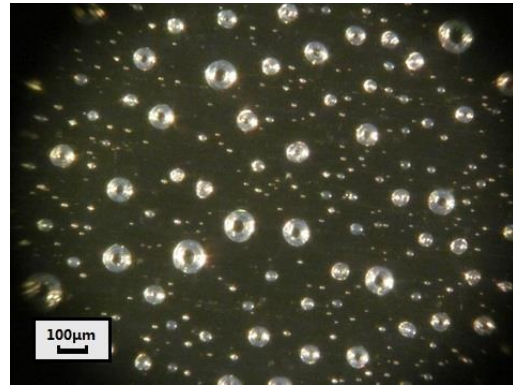


Fig.4-64 Samples MC21

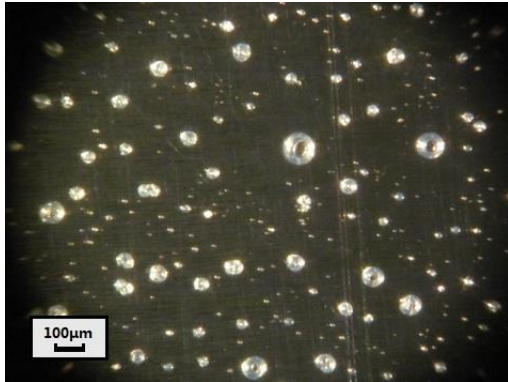


Fig.4-65 Samples MC22

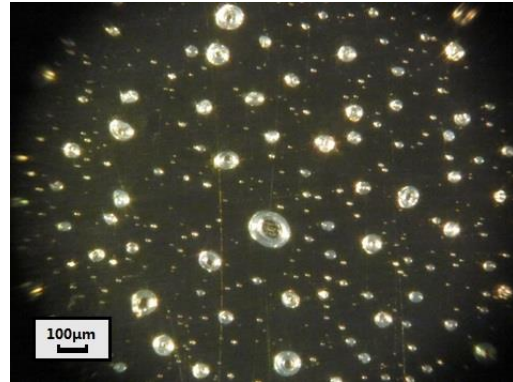


Fig.4-66 Samples MC23

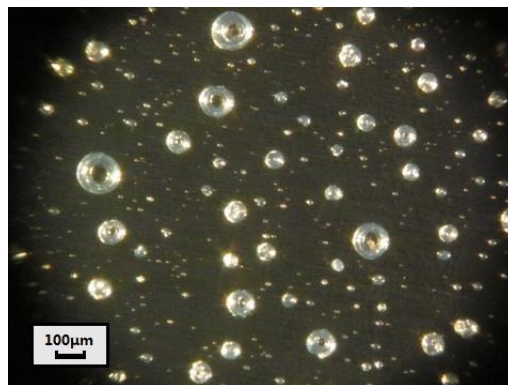


Fig.4-67 Samples MC24

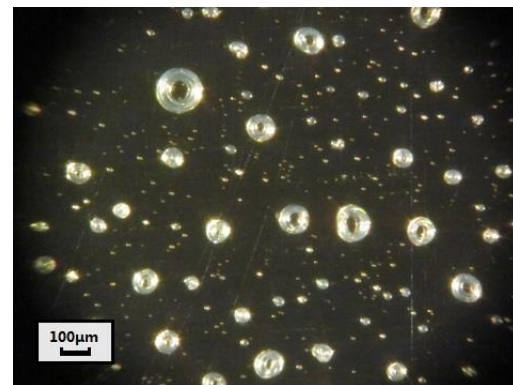


Fig.4-68 Sample MC25

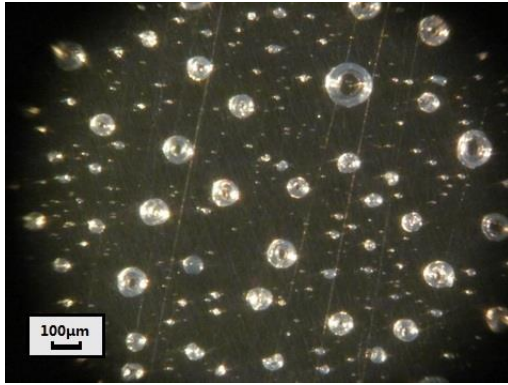


Fig.4-69 Samples MC26

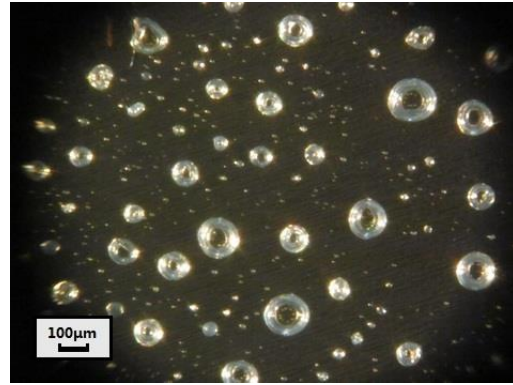


Fig.4-70 Samples MC27

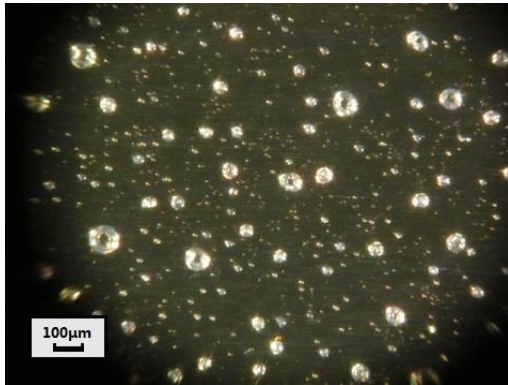


Fig.4-71 Samples MC28

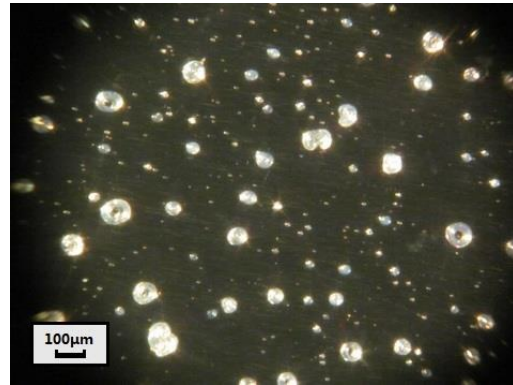


Fig.4-72 Samples MC29

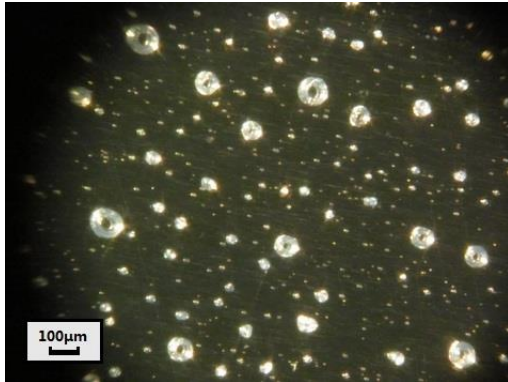


Fig.4-73 Samples MC30

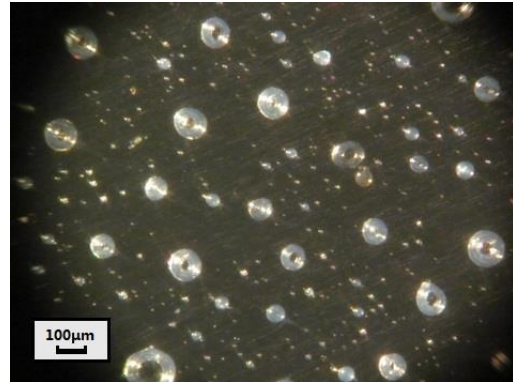


Fig.4-74 Samples MC31

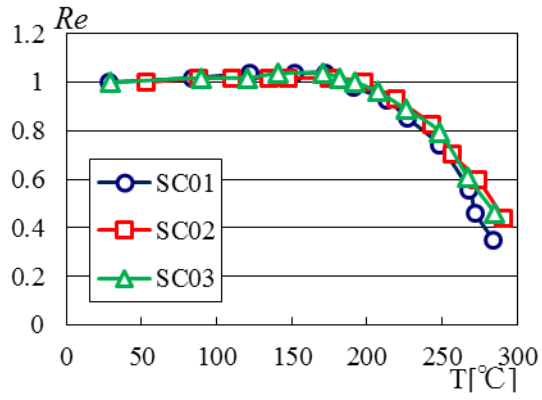


Fig.4-75 Re - T relationship of SC01,SC02,SC03

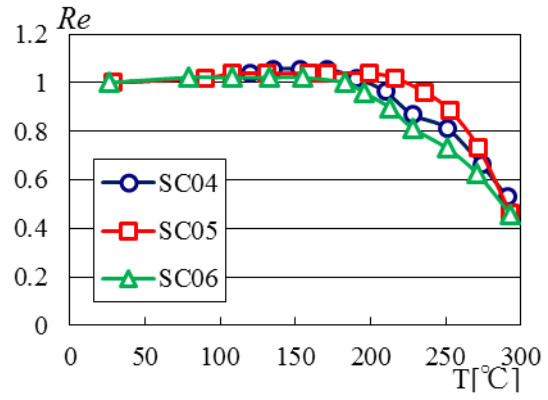


Fig.4-76 Re - T relationship of SC04,SC05,SC06

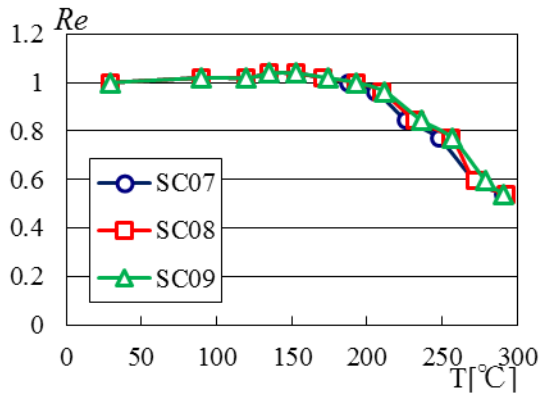


Fig.4-77 Re - T relationship of SC07,SC08,SC09

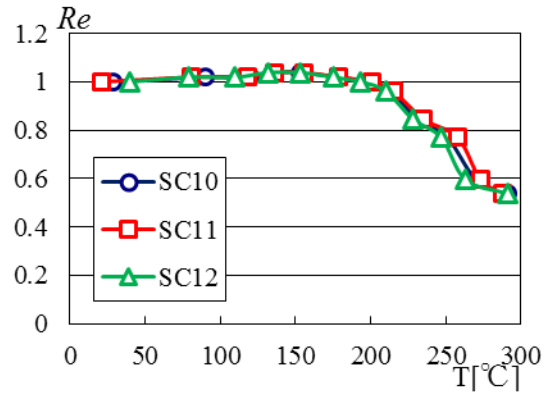


Fig.4-78 Re - T relationship of SC10,SC11,SC12

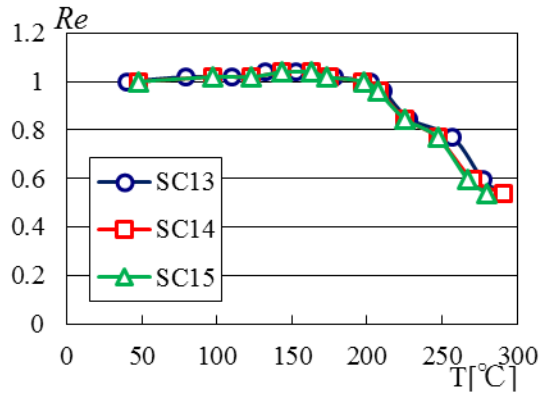


Fig.4-79 Re - T relationship of SC13,SC14,SC15

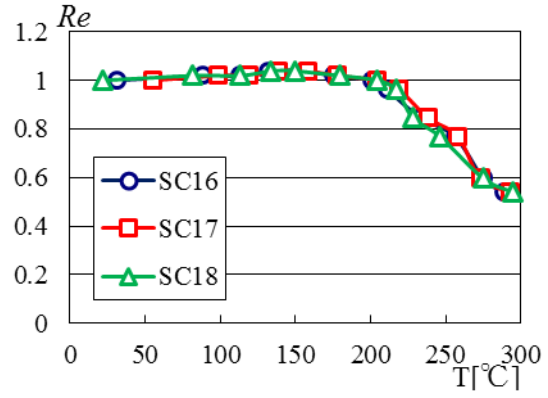


Fig.4-80 Re - T relationship of SC16,SC17,SC18

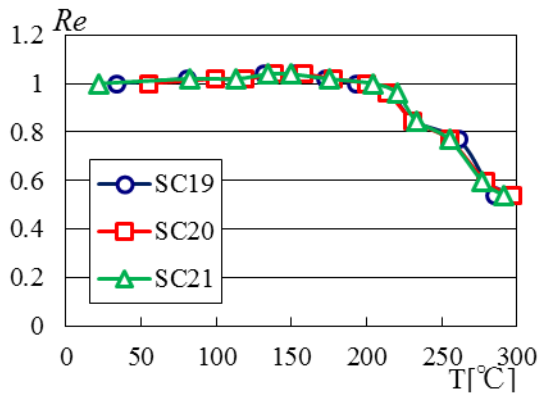


Fig.4-81 Re - T relationship of SC19,SC20,SC21

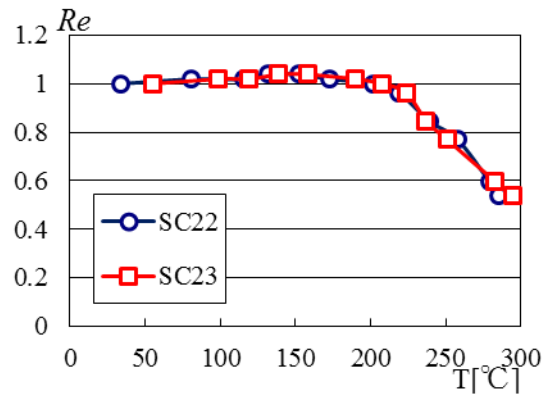


Fig.4-82 Re - T relationship of SC22,SC23

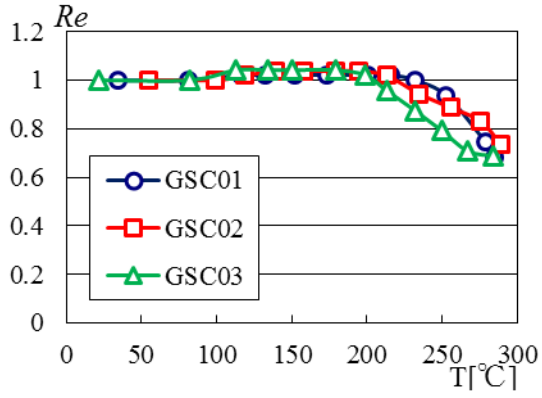


Fig.4-83 Re - T relationship of GSC1,GSC2,GSC3

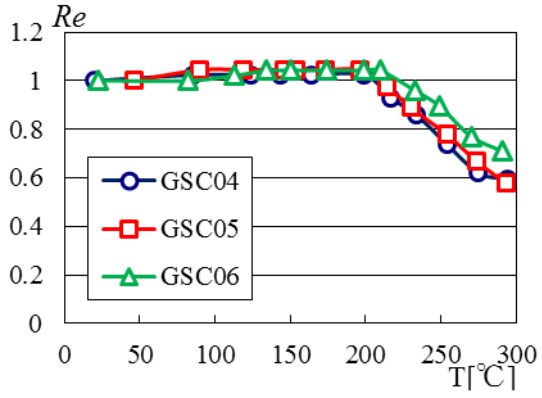


Fig.4-84 Re - T relationship of GSC4,GSC5,GSC6

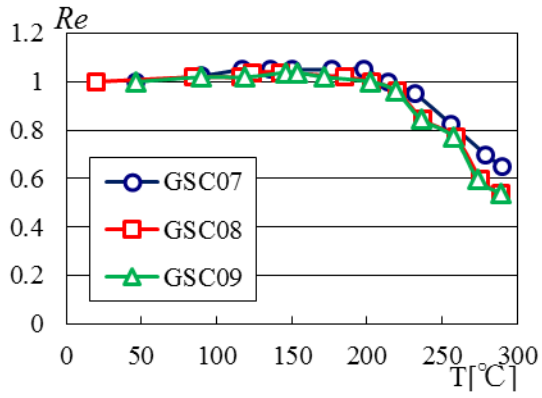


Fig.4-85 Re - T relationship of GSC7,GSC8,GSC9

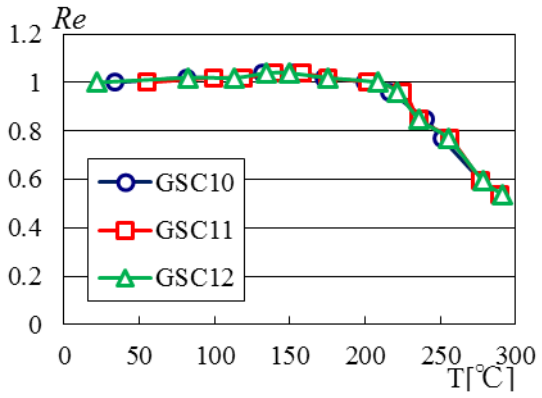


Fig.4-86 Re - T relationship of GSC10,GSC11,GSC12

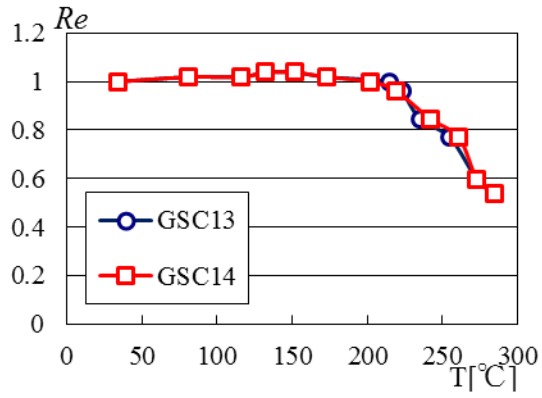


Fig.4-87 Re - T relationship of GSC13,GSC14

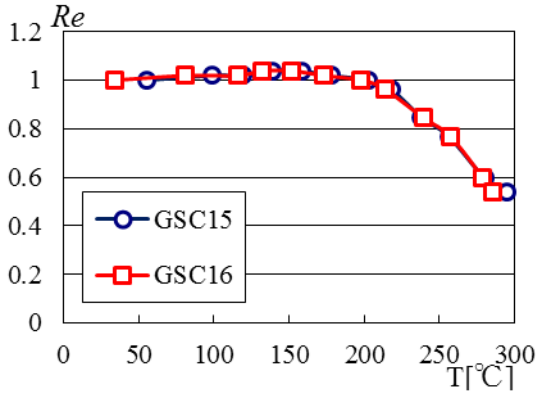


Fig.4-88 Re - T relationship of GSC15,GSC16

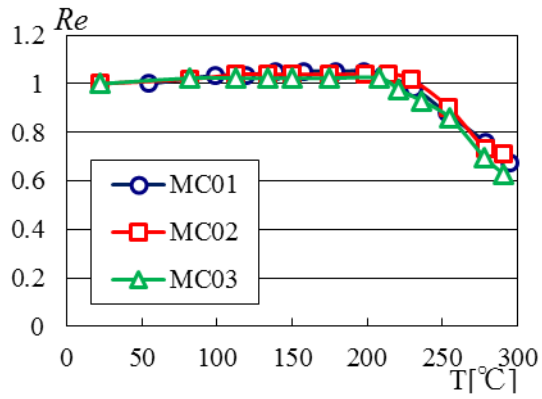


Fig.4-89 Re - T relationship of MC1,MC2,MC3

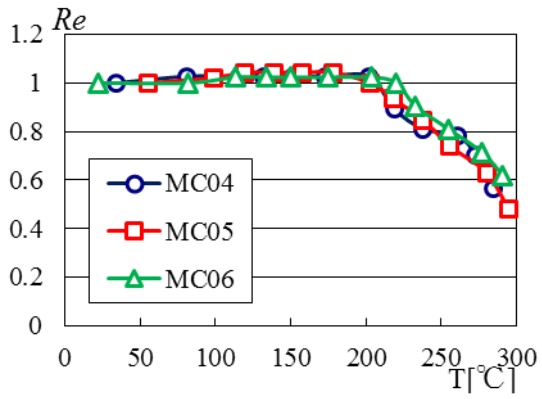


Fig.4-90 Re - T relationship of MC4,MC5,MD6

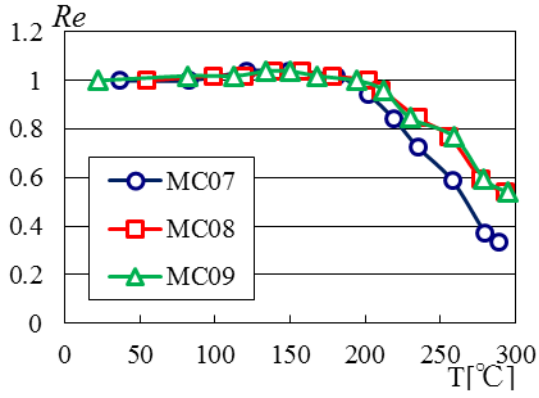


Fig.4-91 Re - T relationship of MC7,MC8,MC9

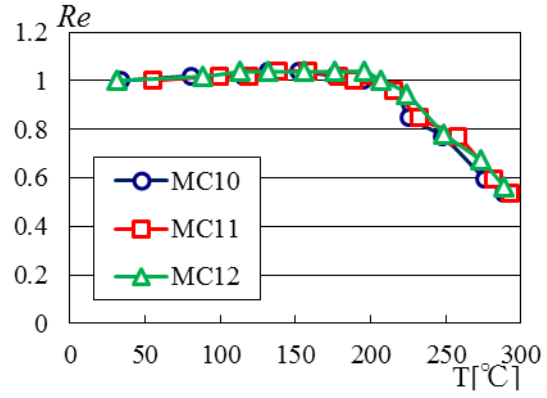


Fig.4-92 Re - T relationship of MC10,MC11,MC12

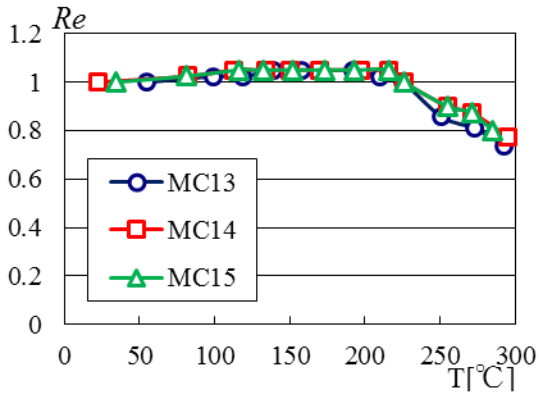


Fig.4-93 Re - T relationship of MC13,MC14,MC15

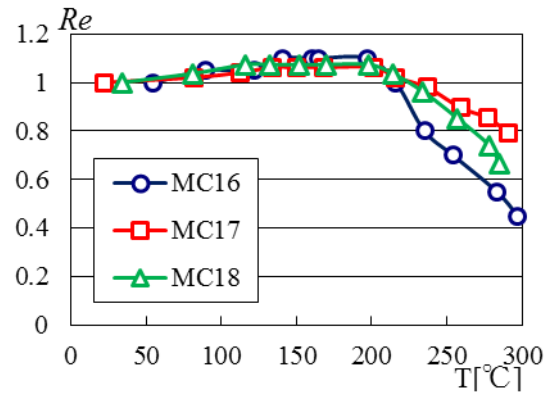


Fig.4-94 Re - T relationship of MC16,MC17,MC18

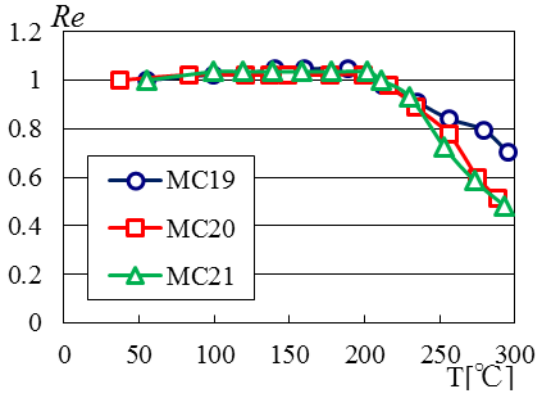


Fig.4-95 Re - T relationship of MC19,MC20,MC21

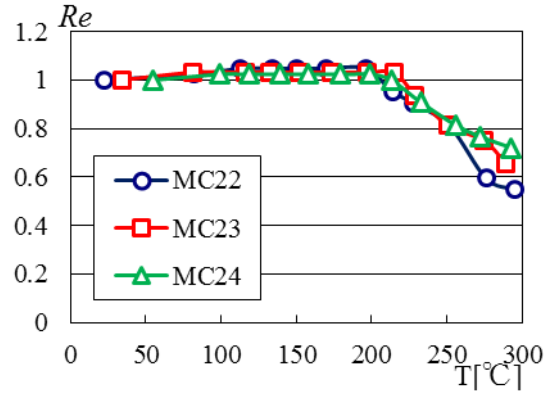


Fig.4-96 Re - T relationship of MC22,MC23,MC24

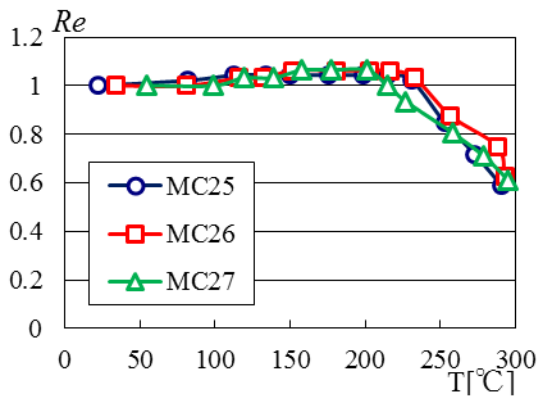


Fig.4-96 Re - T relationship of MC25,MC26,MC27

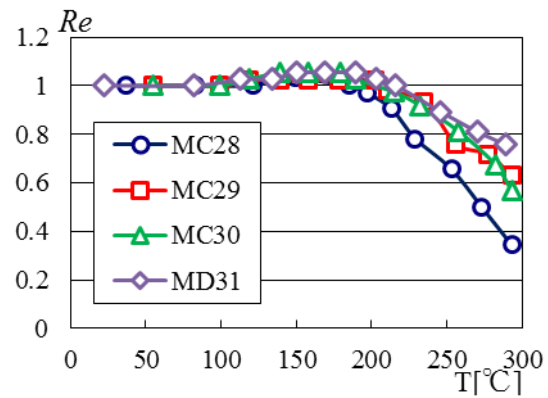


Fig.4-96 Re - T relationship of MC28,MC29,MC30,MC31

Fig.2-33~Fig.2-42 及び Fig.3-8~Fig.3-30 は ES サンプル, Fig.4-5~Fig.4-74 は SC, GSC と MC サンプルの表面写真であり, 凝集体の状態を示した。ES サンプルでは $100\mu\text{m}$ 前後の粗大なシリカ凝集体周辺に多数の微細なシリカ凝集体が形成されていた。これは静電噴霧法により, 液滴が飛行中に静電反発により微細化したためと考えられる [7,8]。一方, Fig.4-5~Fig.4-27 に示すように SC サンプルでは静電噴霧により液滴の微細化が無くなったため, 微細なシリカ凝集体の数が ES より大幅に減少した。この傾向は Fig.4-28~Fig.4-74 に示すように, GSC および MC サンプルでも認められた。一方, MC および GSC サンプルのシリカ凝集体の大きさは SC と比較して顕著な差は認められなかった。しかし, MC および GSC サンプルは凹型のシリカ凝集体が多数発生していた。これは, 乾燥時にコーヒーステイン現象が生じたためである。MC および GSC サンプルは, コロイダルシリカ液滴はグリセリンとの混合している (GSC はコロイダルシリカ液滴が PFA フィルムに付着するときにプレコーティングされたグリセリン液滴と混合する)。これにより, PFA 表面での液滴の接触角が低減するとともに, 160°C で乾燥させることで蒸発速度が増したことで, コーヒーステイン現象が促進されたと考えられる。また, GSC サンプルは, 他のサンプルと比較して球状ではなくいびつな形状のシリカ凝集体が認められた。GSC サンプルは, 微細なグリセリン液滴によるプレコーティングにより, PFA 表面が疑似的に親水性になることを期待して作製した。しかしながらプレコーティングしたグリセリン液滴とコロイダルシリカ液滴の混合比が一定でないため, いびつな形状のシリカ凝集体が生成されたものと考えられる。

Fig.4-97 と Fig.4-98 に各サンプルのシリカ凝集体の塗布量 ms と平均直径 D 及び高さ h との関係を示した。MC サンプルに対して, コロイダルシリカとグリセリンの混合割合は 1 対 1。Fig.4-97 に塗布量の増大とともに平均直径は増加する傾向にありますが, ばらつきが大きい, サンプルによる傾向の差異は認められなかった。一方, Fig.4-98 にシリカ凝集体の塗布量 ms との関係を示した。ES サンプルに対して SC は ms と h の関係に大きな差は認められないが, GSC と MC は明らかに h が低下する傾向を示した。これは, GSC と MC サンプルの表面写真に示すように, コロイダルシリカ液滴の乾燥時にコーヒーステイン現象が生じたことでシリカ凝集体の形状が凹型に変化したことが原因と考えられる。従って, グリセリンによりコロイダルシリカ液滴の接触角を低減させることでフッ素樹脂表面に形成されるシリカ凝集体の高さを低減す

ることができた。最初 GSC 方法は疎水性の PFA フィルム上に薄いグリセリン親水層を作り、次に塗布するコロイダルシリカ液滴を平坦になる方法であるはず。しかし実験中に、我々はコロイダルシリカとグリセリンが混合して、増強されたコーヒーステイン現象により、薄いシリカ凝集体が得ることを観測できた。したがって、コロイダルシリカとグリセリンの混合溶液を使用する MC 方法を考えました。Fig.4-99 と Fig.4-100 に各混合割合の MC サンプルの ms と D 及び h の関係を示した。塗布量の増大とともに平均直径は増加する傾向は同じ。グリセリンの量が多い場合、より低い h と高い D を示した。 h のそういう傾向はあんまり明確ではないが、Fig.4-100 に D はグリセリンの量が多いほど増加したことは明らかだった。この結果により、グリセリンがシリカ凝集体を平坦化に有効であることを結論付けできた。各混合割合同じ ms のサンプルには、グリセリンの量が多い場合液滴の大きさが高い。コーヒーステイン現象の原因は液滴の中央と回り部分の蒸発速度によって誘導される毛細流動であった。ゆえに、中央部分は急速に収縮し、直径方向はあんまり変わらない。結果とした、大きな液滴は直径が大きいシリカ凝集体になった。そして凝集体の高さは液滴の大きさに関係なく、ほぼ同じだった。

Fig.4-99 に示すように GSC と MC サンプルは、ES および SC サンプルと比較して初期表面電位 V_0 が低下する傾向を示した。これらのサンプルはコロナ放電によるチャージ直後はいずれも表面電位は $-0.95 \sim -1.08 \text{ kV}$ あったことから、グリセリンを蒸発させるために行った 160°C の加熱による影響が大きい。一方、Fig.4-75~Fig.4-96 に加熱試験時の各サンプルの電荷保持率の挙動を示した。いずれの方法にも 160°C までの加熱では表面電位はほとんど変化せず電荷保持率は 100% 以上であった。これらの結果は、グリセリンとの混合溶液の状態で帯電したコロイダルシリカ液滴を乾燥させたことで電荷が拡散したことを考える。そして、Fig.4-75~Fig.4-96 にいずれの方法で作製したサンプルは 200°C 付近まで表面電位はほとんど変化せず、 200°C 以上になるとゆるやかに表面電位が低下した。このことから、各サンプルの電荷の拡散メカニズムは同じであると考えられ、サンプル SC, MC, GSC も ES と同様にシリカ凝集体に選択的に負電荷がチャージされたものと思われる。

第三章に V_0 が大きいほど電荷保持率 R_{250} は低下する傾向があることを説明した。ゆえに以下、 V_0 が 0.75 kV 以上の GSC と MC サンプルに限定して考察を行った。Fig.4-100 に各方法 R_{250} と D の関係を示した。第三章の結果に相応しい、 $0.9 < V_0 < 1.1 \text{ kV}$

範囲内の ES と SC サンプルの R_{250} は D の増加とともに明らかに上昇した。SC サンプルは同じ V_0 及び同じ D の ES サンプルより高い R_{250} を示した。耐熱性の向上が認められた。それに対して GSC と MC の R_{250} は D との相関関係は不明確だったが、ES と SC より高い結果を示した。その原因は、GSC と MC の V_0 範囲が広い、より低い電位がより高い電荷保持率を導いた。また、Fig.4-101 に D と V_{250} の関係を示した。 D が $100\mu\text{m}$ 以下の場合、SC, MC, GSC はいずれも同じ D において ES よりも高い V_{250} を示した。これは、表面写真に示すように、微細なシリカ凝集体の形成が抑えられたことが原因と考えられる。一方、SC, MC, GSC の間に大きな差は無く、 D に対しても明確な相関は認められなかった。これは、ある程度大きな D であれば、シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性は同程度になることを示唆しており、これ以上大きな D のシリカ凝集体を形成してもシリカ凝集体エレクトレットの耐熱性は向上しないと思われる。

Fig.4-104 と Fig.4-105 に h と R_{250} 及び V_{250} の関係を示した。ES と SC サンプルの R_{250} 及び V_{250} が h とともに増加する傾向があった。その原因は半球形の ES と SC サンプルのシリカ凝集体に、 h が大きい場合 D も多き可能性が高い。GSC と MC サンプルは h と R_{250} 及び V_{250} に明確な相関は認められなかったが、GSC および MC は h が小さいサンプルにおいても高い V_{250} を示した。その結果、MC において $h=11\mu\text{m}$ で $V_{250}=0.66\text{kV}$ 、GSC において $h=30\mu\text{m}$ で $V_{250}=0.84\text{kV}$ のサンプルを得ることができた。生産中にグリッド電極の電圧を -1kV を設定したため、電圧を向上させなければ、表面電位がもっと高いサンプルも得る。これらの結果は、グリセリンをコロイダルシリカに加えることで、シリカ凝集体エレクトレットの高い耐熱性を維持しながら凝集体の高さを低減できることを示している。ECM に適用するためには $20\mu\text{m}$ 以下の h が必要であるが、グリセリンの混合比率またはプレコーティングの条件を調節することで、薄いそして高い耐熱性を維持するシリカ凝集体エレクトレットを安定で大きな生産できる。

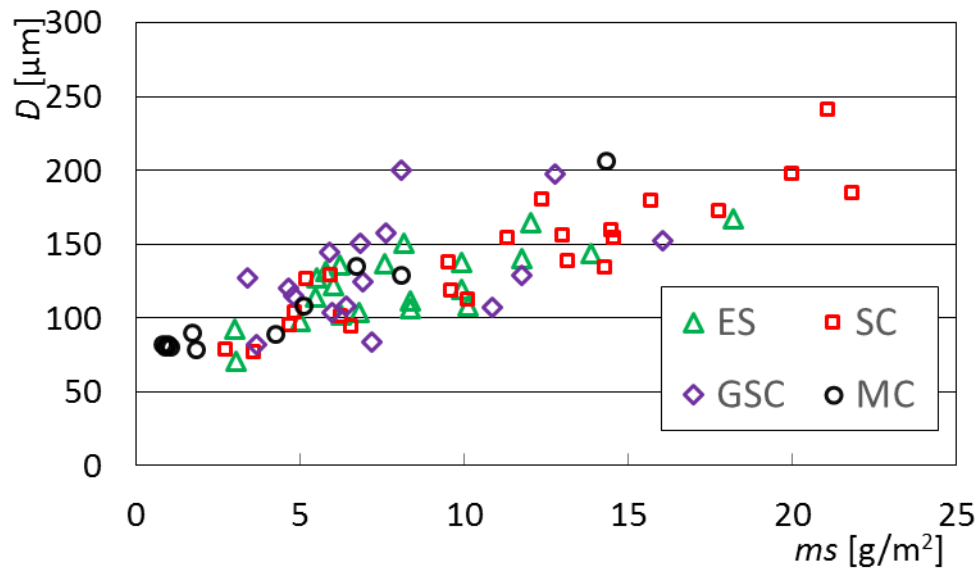


Fig.4-97 Relationship between the amount of silica agglomerates ms and the average diameter D . The MC samples are chosen with the mixing ratio of colloidal silica and glycerin equal 1:1.

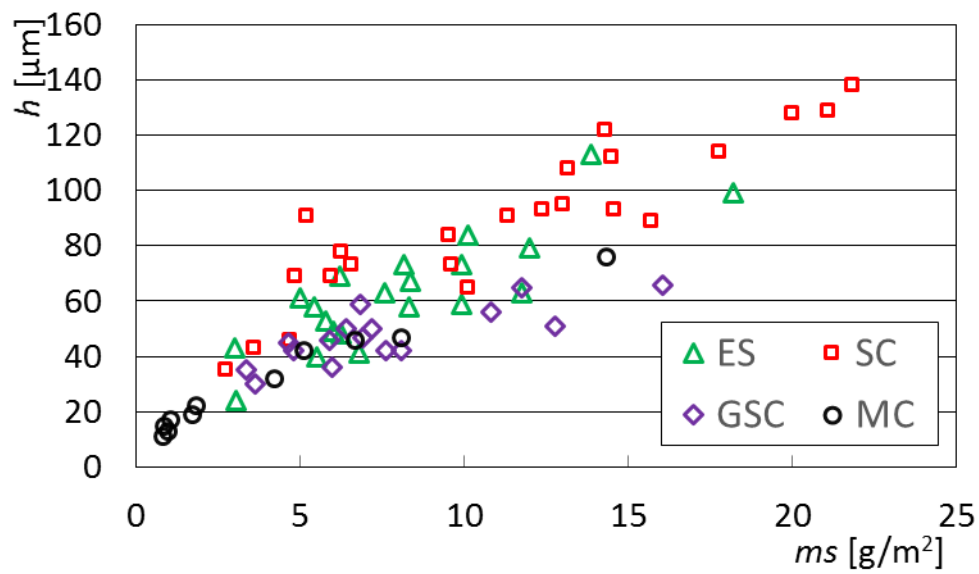


Fig.4-98 Relationship between the amount of silica agglomerates ms and the maximum height of silica agglomerates h . The MC samples are chosen with the mixing ratio of colloidal silica and glycerin equal 1:1.

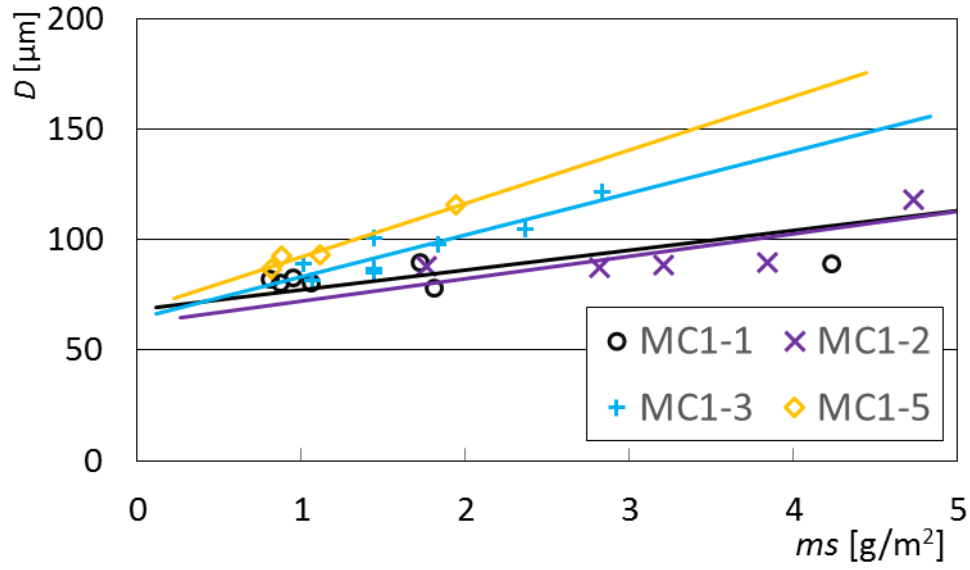


Fig.4-99 Relationship between the amount of silica agglomerates ms and the average diameter D . The mixing ratio of colloidal silica and glycerin equal are 1:1; 1:2; 1:3; 1:5.

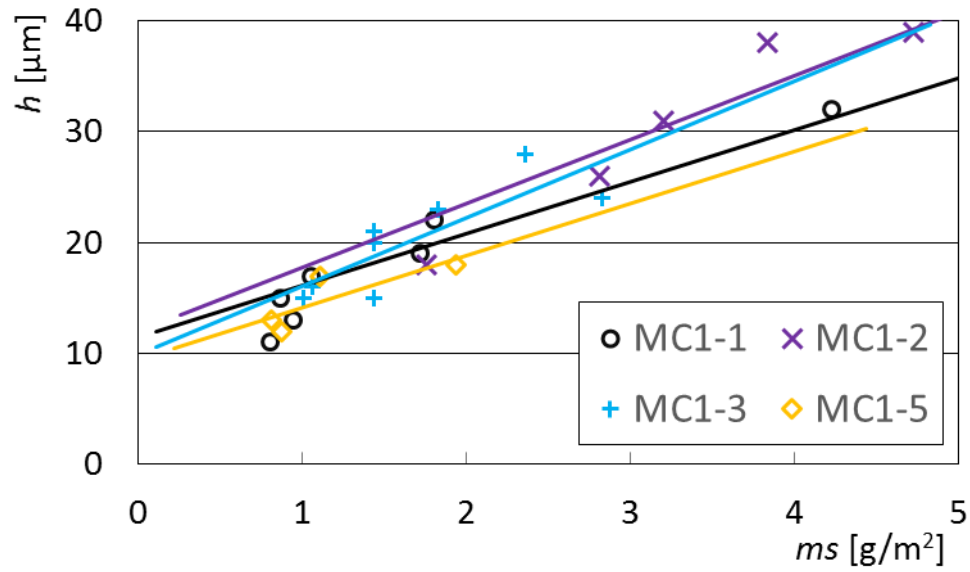


Fig.4-100 Relationship between the amount of silica agglomerates ms and the maximum height of silica agglomerates h . The mixing ratio of colloidal silica and glycerin equal are 1:1; 1:2; 1:3; 1:5.

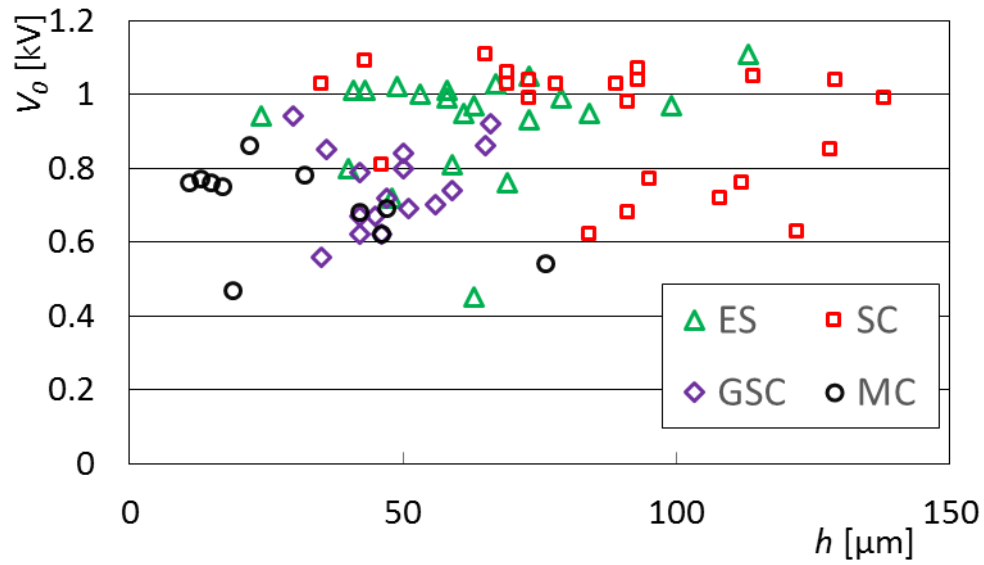


Fig.4-101 Relationship between the maximum height of silica agglomerates h and initial value of surface electric potential V_0 . The MC samples are chosen with the mixing ratio of colloidal silica and glycerin equal 1:1.

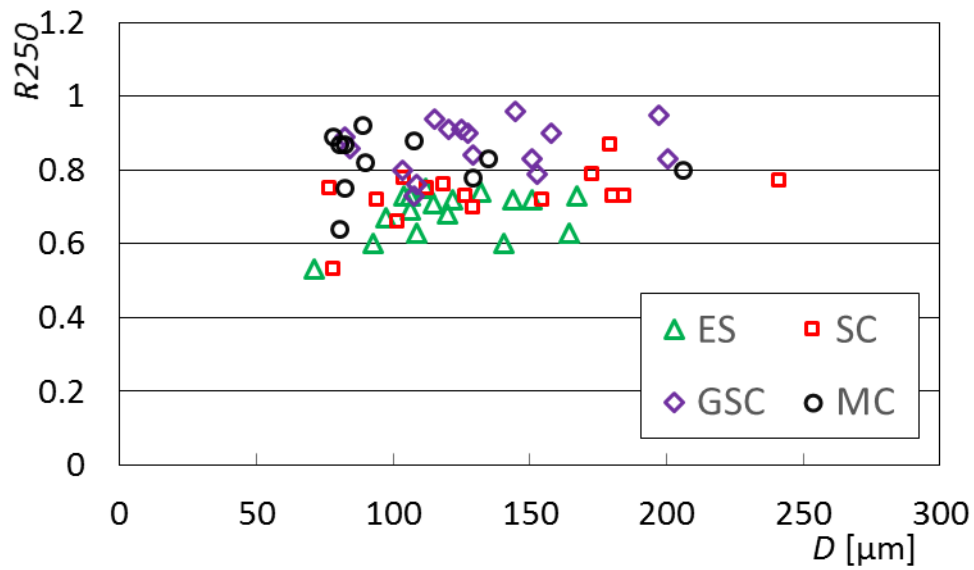


Fig.4-102 Relationship between the charge retention rate at 250°C R_{250} and the average diameter D . The ES and SC samples are chosen with $0.9 < V_0 < 1.1$ kV; the GSC and MC samples are chosen with $0.75 < V_0 < 1$ kV.

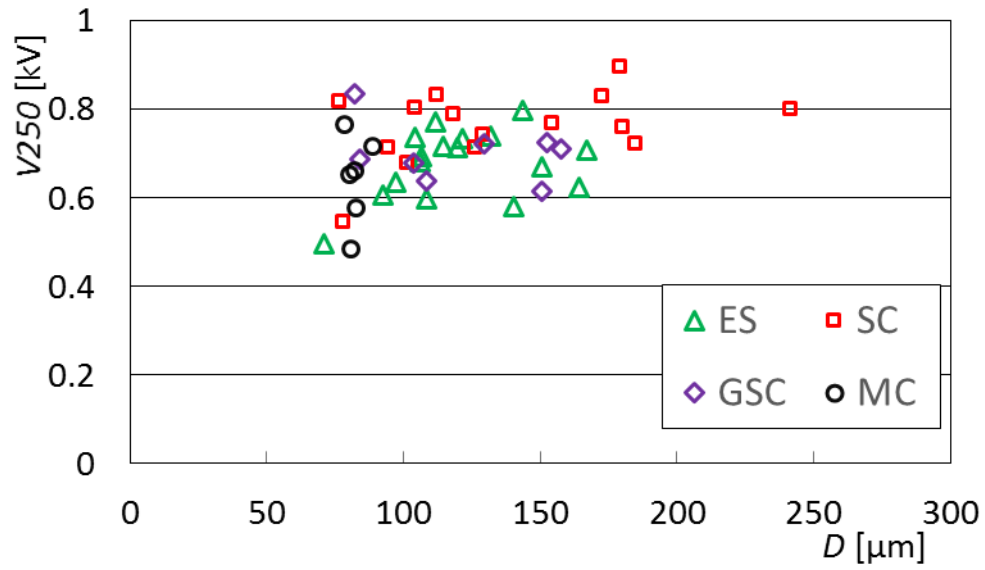


Fig.4-103 Relationship between the surface electric potential at 250°C V_{250} and the average diameter D . The ES and SC samples are chosen with $0.9 < V_0 < 1.1$ kV; the GSC and MC samples are chosen with $0.75 < V_0 < 1$ kV.

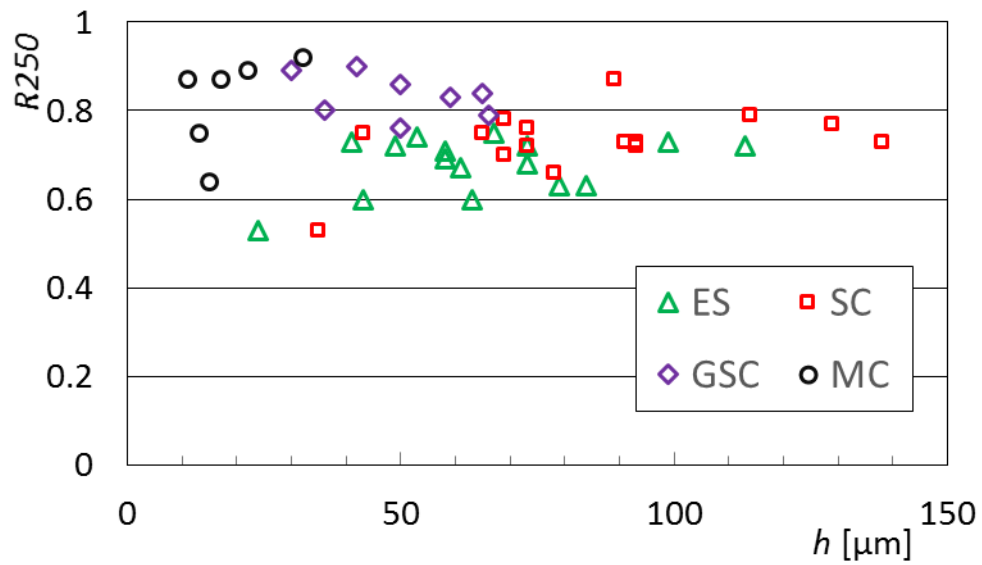


Fig.4-104 Relationship between the charge retention rate at 250°C R_{250} and the maximum height of silica agglomerates h . The ES and SC samples are chosen with $0.9 < V_0 < 1.1$ kV; the GSC and MC samples are chosen with $0.75 < V_0 < 1$ kV.

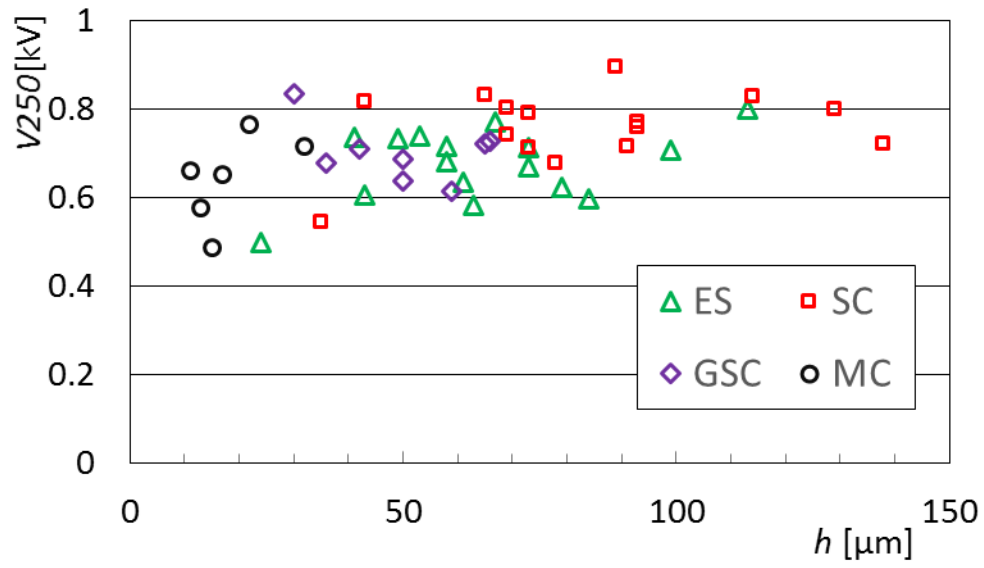


Fig.4-105 Relationship between the surface electric potential at 250°C V_{250} and the maximum height of silica agglomerates h . The ES and SC samples are chosen with $0.9 < V_0 < 1.1$ kV; the GSC and MC samples are chosen with $0.75 < V_0 < 1$ kV.

・ 4-4 結論

本章は静電噴霧法によるシリカ凝集体エレクトレットの作製方法 (ES) の改善を目的として、コロイダルシリカをスプレー塗布直後にコロナ放電で帯電させる方法 (SC)、グリセリンとコロイダルシリカの混合溶液をスプレー塗布直後にコロナ放電で帯電させる方法 (MC)、サンプル表面に微細なグリセリンをプレコーティングしてから、SC と同様にシリカ凝集体エレクトレット方法 (GSC) を用いてサンプルを作製し、加熱時の耐熱性能を調べた。

(1) コロイダルシリカ液滴塗布直後にコロナ放電を行うことで、ES で認められた微細なシリカ凝集体の形成が抑えられた。

(2) グリセリンを混合もしくはプレコーティングした MC および GSC においては、凹型のシリカ凝集体が形成された。これはグリセリンの混合によるコロイダルシリカ液滴の接触角低減とグリセリン蒸発のための加熱により、コーヒースティン現象が生じたためと思われる。その結果、GSC および MC のシリカ凝集体の高さ h は ES および SC より減少したが、初期表面電位の大きさも低下した。

(3) SC, MC, GSC の加熱後の表面電位 V_{250} は ES よりも向上した。これは微細なシリカ凝集体の形成を抑制したことが原因と考えられる。また、MC および GSC においては、高さ h が減少しても高い電荷保持率を示した。この結果、MC において $h=11\ \mu\text{m}$ で $V_{250}=0.66\text{kV}$ のサンプルが得られた。製造時のグリッド電極の負荷電位を増加させならば、さらに高い表面電位シリカ凝集体エレクトレットが得られると推測されることから、グリセリンを用いることで ECS に利用可能なシリカ凝集体エレクトレットを作製することは可能と考えられる。

第 5 章 結言

本論文の研究対象であるシリカ凝集体エレクトレットは、疎水性の PFA フィルム上で孤立したシリカ凝集体を形成することで電荷の拡散を防ぎ、耐湿性と耐熱性を両立させることが可能である。しかし、シリカ凝集体を形成後、コロナ放電でエレクトレット化するとシリカ凝集体だけではなく PFA フィルム上にも電荷が付着し、耐熱性の低下を生じる。そこで呉らは、静電噴霧法を用いて負に帯電したコロイダルシリカ液滴を塗布・乾燥してシリカ凝集体を形成することにより、選択的に負電荷をチャージしたシリカ凝集体エレクトレットを作製し、従来のシリカ凝集体エレクトレットより耐熱性が向上することを明らかにした。本研究では、これらの先行研究の結果を発展させ、シリカ凝集体エレクトレットの作製手法の最適化を行い、シリカ凝集体によりエレクトレットの耐熱性が向上する因子を明らかにするとともに、基板実装を想定したエレクトレットセンサー (ECS) に適用可能なシリカ凝集体エレクトレットを作製することを試みた。その結果、以下の結論を得た。

(1) 静電噴霧によるシリカ凝集体エレクトレットの作製方法の検討

楕形電極タイプ、ゲージ電極タイプ、グリッド電極タイプ、三つの従来静電噴霧法の改良方法によりシリカ凝集体エレクトレットを作製し、作製後の初期表面電位 V_0 とシリカ凝集体の塗布量 ms を測定した。さらに、作製したエレクトレットを加熱して耐熱性を調べた。その結果、グリッド電極タイプで作成したシリカ凝集体エレクトレットが最も優れた耐熱性を示した。(ES の R250 は CC より平均的に 27% の向上を示した) また、この手法ではエレクトレットの表面電位を制御することが容易であった。これらの結果から以降の研究では、静電噴霧法によるシリカ凝集体エレクトレット (ES) は、グリッド電極タイプにより作製した。

(2) シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性に及ぼす凝集体形状の影響

シリカ凝集体によりエレクトレットの耐熱性が向上するメカニズムを解明するために、ES によりシリカ凝集体エレクトレットを作製するとともに、シリンジを用いて単一のシリカ凝集体エレクトレット (MD) を作製した。そしてこれらエレクトレットについて、初期表面電位 V_0 、シリカ凝集体の面積比 fa 、点密度 N 、平均直径と R250

の関係を調べた。その結果、ES サンプルにおいて、 V_0 と N の減少、 D の増加とともに $R250$ が向上することが分かった。一方、 fa と ms は $R250$ との相関は認められなかった。一方、MD サンプルにおいても D の増加に伴い、 $R250$ は向上した。MD サンプルは単一のシリカ凝集体であることから N の影響は無いため、ES においても D の増加が $R250$ の向上に寄与したと推察された。さらに、ES における D と $R250$ の関係を線形近似し、MD の D における $R250$ を算出したところ、実験値とよく一致した。これらの結果から、シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性 ($R250$) は、凝集体の直径に強く依存すると結論できた。

(3) 帯電方法と濡れ性を改善したコロイダルシリカを用いたシリカ凝集体エレクトレットによる耐熱性の向上

シリカ凝集体エレクトレットの耐熱性をさらに向上させるためには、シリカ凝集体の径 D を増加させればよいが、そのためには2つの問題点があった。まず、静電噴霧を用いると必然的にクーロン反発により液滴が分裂するため、シリカ凝集体の微細化が生じてしまった。次に、PFA フィルムは疎水性であるため、コロイダルシリカとの接触角が大きく、半球形に近い液滴が形成されるため、扁平なシリカ凝集体を形成することが困難であった。そこで、本研究では、コロイダルシリカをスプレー塗布直後に帯電させることで、クーロン反発による液滴の微細化を抑制するとともに、グリセリンを用いてコロイダルシリカの濡れ性を改善することで扁平なシリカ凝集体の形成を試みた。

その結果、コロイダルシリカをスプレー塗布直後にコロナ放電で帯電させる方法 (SC) により、ES で認められた微細なシリカ凝集体の形成が抑えられ、耐熱性能も上昇した。さらに、グリセリンを混合したコロイダルシリカを塗布直後にコロナ放電で帯電させる方法 (MC) と、グリセリンをあらかじめ静電噴霧により均一に PFA 表面に塗布した後に、SC と同様にコロイダルシリカを塗布・帯電させる方法 (GSC) によってシリカ凝集体を形成させた。その結果、グリセリンによりコロイダルシリカの濡れ性が改善しただけでなく、乾燥時のコーヒーステイン現象が誘起されやすくなったことから、SC より扁平なシリカ凝集体を得ることができた。一方で、グリセリン蒸発時に一部の電荷が拡散し、初期表面電位は低下した。しかしながら、MC において $h=11\mu\text{m}$ のシリカ凝集体エレクトレットを作製したところ初期表面電位の大きさ

は 0.76kV にとどまったが、加熱試験後の表面電位 V250 は 0.66kV であり、20 μ m 以下のシリカ凝集体では、最も優れた V250 を示した。また、チャージ時のグリッド電極の電圧を増加させれば、MC で得られるサンプルの初期表面電位をさらに向上させることができ、その結果 V250 も増加させることができると考えられる。エレクトレットコンデンサセンサ(ECS)は、エレクトレットを電極間のギャップに挿入するが、一般的なマイクロフォン用の ECS のギャップは 20 μ m 程度であることから、MC を用いることで、このような ECS に適用可能である。その結果、耐リフロー性を有するシリカ凝集体エレクトレットを製造することができ、ECS を基板に実装することも可能になる。このように、本研究で得られた高い耐熱性を有するシリカ凝集体エレクトレットは、エレクトレットセンサの可能性を大きく広げ、マイクロフォンだけでなく、モーションセンシング、水素ガス濃度測定、生体超音波センサなど幅広い分野に実用化されることが期待される。

参考文献

- (1) V.M. Kestelman, L.S. Pinchuk, and V.A. Goldade: “Electrets in Engineering Fundamentals and Applications”, Kluwer Academic Publishers (2000).
- (2) G.M. Sessler and J.E. West: “Foil-Electret Microphones”, J. Acoust. Soc. Am., Vol.40, pp. 1433–1440 (1966).
- (3) Yasuno, Y. and Ohga, J, Temperature characteristics of electret condenser microphones, Acoust. Sci. & Tech., Vol. 27, No. 4 (2006), pp. 216-224.
- (4) J.A. Giacometti, F. Sergei, and M.C. Mauro: “Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging”, Brazilian Journal of Physics, Vol.29, NO.2, pp. 269–279 (1999).
- (5) X. Zhongfu: “Corona Charging and Charge Decay of Teflon-PFA”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.28, NO.8, pp. 1104–1111(1991).
- (6) K. Kageyama, S. Mimura and T. Sakai: “Improvement of Heat Resistance of PFA Film Electret using Silica Agglomerates”, IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, Vol.135, NO.5, pp.122-128 (2015) (in Japanese)
蔭山 健介, 三村 昌平, 坂井 建宣: シリカ凝集体を用いた PFA フィルムエレクトレットの耐熱性向上, 電気学会論文誌 E, Vol. 135, pp122-128 (2015)
- (7) B. Hakberg, S. Lindqvist, B. Carisson and T. Hogberg: “A Theoretical Model for Electrostatic Spraying and Coating”, Journal of Electrostatics, Vol.14, NO.3, pp.255–268 (1983).
- (8) M. Cloupeau and B. Prunet-Foch: “Electrostatic Spraying of Liquids: Main Functioning Modes”, Journal of Electrostatics, Vol.25, NO.2, pp.165–184 (1990).
- (9) Zohra Olumee, John H. Callahan, and Akos Vertes, Droplet Dynamics Changes in Electrostatic Sprays of Methanol-Water Mixtures, J. Phys. Chem. A, Vol. 102, No. 46 (1998), pp9154-9160.
- (10) E.M. Bringa, Molecular dynamics simulations of Coulomb explosion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 209 (2003), pp.1–8.
- (11) National Institutes of Health, Image Processing and Analysis in Java, <https://imagej.nih.gov/ij/>
- (12) C. Thielemann and G. Hess: Inorganic Electret Membrane for A Silicon Microphone, Sensors and Actuators A: Physical, 61–3 (1997), 352–355.
- (13) David Vanderbilt and R. D. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge, PHYSICAL REVIEW B, Vol. 48, No. 7 (1993), pp.4442-4455.
- (14) M. Gunji, and M. Washizu: “Self-propulsion of a water droplet in an electric field”, Journal of Physics D Applied Physics, Vol. 38, NO.14, pp. 2417–2423 (2005).
- (15) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten: “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, Nature, Vol. 389, pp. 827–829 (1997).
- (16) C. J. Van Oss, R. J. Good and M. K. Chaudhury: “Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles”, Langmuir, Vol. 4, NO.4, pp. 884–891 (1988).

謝辞

本研究を進めるにあたり、蔭山健介教授には基本的な考え方から実験の方法，研究に対する多くの助言など様々な御指導を頂き，深く感謝しております．坂井建宣准教授にも研究に対する助言のほか，論文等の作成にあたって助言や校正をして下さり，深く感謝しております．また，川田良暁技官には実験装置の使用手法，実験材料の準備などに深く感謝しております．そして様々なご協力をいただいた大学院生、学部生の皆様にも心から感謝いたします．最後に、本学材料工学研究室の今後のますますの御発展、御活躍を期待し、謝辞とさせていただきます。