異形平板試料のゼータ電位

奥田 徹也(機械・材料技術部 ナノ材料グループ)

1. はじめに

KISTEC では 2008 年に平板形状試料のゼータ電位が測 定できる装置を導入し、多数のお客様にご利用いただいて いる。測定が可能な試料の要件として、(a)全面均一な材質、 (b)目視レベルの平坦性、(c)導電性をもたない等が挙げら れる。しかし基板上の膜の一部が剥がれているなど、上記 の要件を満たさない異形の平板試料のご依頼を承ること もあり、その場合は測定値の信頼性や解釈が問題となる。

当所の装置(大塚電子製 ELSZ-2)の平板試料測定の概 要を以下に記す。石英製のセルは、中央に長さ23 x 幅5 x 深さ1mmの直方体の溝を持つ。試料はこの溝の上面に蓋 をする格好で設置して、長手方向に開いた長方形断面のト ンネル型の流路を形成させる(図1)。次にその流路にモ ニター粒子が分散した水溶液を充填し、トンネルの両端に ある電極から直流電場を印可して、長手方向にモニター粒 子を電気泳動させる。そして側面中央から入射したレーザ ー光を、上面(試料)から下面まで上下方向にスキャンし ながら、モニター粒子によって散乱されたレーザー光を検 出する。散乱光のドップラーシフトから、電気浸透流の上 下方向の流速分布を求め、試料位置(上面)の電気浸透流 の速度を Smoluchowski 式でゼータ電位に換算する。

トンネル内の電気浸透流の流速分布には、森・岡本の理 論式¹⁾を適用する。この式の導出において、流れは電気 泳動方向のみで、上下方向および側面方向への流れはない と仮定する。上面・下面はそれぞれ全面均一で、また左と 右の側面の材質は同一である。トンネルの上下面と左右側 面には境界条件を課すが、電気泳動方向には境界条件を付 けないので、近似的に無限長の均一性を仮定している。し たがって試料(上面)が異形をもち、全面均一でない場合 は上記の仮定が成り立たなくなるが、装置からは森・岡本 の式を使った解析結果しか得ることができない。

そこで本研究では、試料の不均一性が測定値に与える影響を把握するため、異なるゼータ電位をもつ部分が同一面 内に混在する試料を作製し、試料面のどの部分がどのよう に寄与するか調べた。





2. 実験方法

不均一試料のモデルとして、大きな正電位と負電位をも つ領域が、様々なパターンで混在する試料を作製した。試 料の基材は、中性 pH 域で負に帯電するスライドガラス (MATSUNAMI 製 S1126)とした。この基材に対し、パタ ーンに従って部分的にマスキングを施した後、正電位をも つ膜を形成するジメチルポリシロキサン系のガラスコー ティング剤を塗布した。乾燥後にマスキングを剥がすと、 マスク部分から再び元のスライドガラス基材が現れる。

図2に、測定セル上方から見たイメージを示す。長方形 の内側は試料の接液部を表し、黒い領域は正に帯電したコ ーティング部分、白い領域は負に帯電したスライドガラス 基材の露出部分である。この図2の例は、モニター粒子の 電気泳動方向に対して直交して不均一パターンが形成さ れており、レーザー光が通過するセル中央付近はコーティ ングされてないので負電位をもつ場合を示している。

ゼータ電位測定は、モニター粒子(大塚電子製)を10 mM の NaCl 水溶液で100 倍希釈して電気泳動液とし、約16 V/cm の電場を印可して行った。

3. 結果及び考察

図3から図6に、作製した4種の不均一パターン系列図 と、各々のゼータ電位の測定値を示す。図3は電気泳動方 向に直交して均等に約4.6 mm幅で5分割し、正電位領域 を片側から少しずつ増加させていった不均一パターン系 列である。全面にスライドガラス基材が露出した図 3①の 場合はゼータ電位が-48(mV)、全面に正電位コートを施し た⑥の場合は+46(mV)であるが、この両端の間の②から⑤ までが本研究が目的とする不均一試料である。まず図 32 の、一番端の領域だけ正電位コートされている場合、ゼー タ電位は-26(mV)で基材よりも正電位方向へ変化している。 上面(試料)から下面までの測定ポイントにおける、モニ ター粒子の見かけのゼータ電位分布をカーブフィッティ ングした電気浸透流プロットを見ると、森・岡本の理論式 通りの放物線である(図 7)。また他の測定パラメータも 正常値の範囲に収まっているので、図3②の測定ではレー ザー光が通過するセル中央付近の電気浸透流に乱れはな いと考えられ、測定値の信頼性は高い。よってレーザー光 が通過しない端部の不均一性が、中央付近にまで影響を及 ぼしていると断定して良い。なお、モニター粒子の電気泳 動速度は最大でも 100 (μm/s)程度で、測定中はほとんどが 上面(試料)の正電位または負電位領域の片方だけをゆっ くり泳動しているため、一つのモニター粒子が試料全面を 一気に通過して泳動速度が平均化されたためではない。



図 2 セル上方から接液部を見たイメージ(白:負に帯電、黒:正に帯電)

サンプル		ゼータ電位 (mV)
1		-48
2		-26
3		+ 4
4		+ 29
5		+ 37
6		+ 46

図3 不均一パターン系列(1)

サンプル		ゼータ電位 (mV)
1		-48
2		-22
3		+ 8
4		+ 46
5		+ 26
6		+ 16

図 4 不均一パターン系列(2)

サンプル		ゼータ電位
		(mV)
1		-48
2		-34
3		-14
4		-8
5		+ 4

図5 不均一パターン系列(3)



図 6 不均一パターン系列(4)

図3の不均一パターン系列の③から⑤を見ると、正電位 をもつ領域が増加するにつれて、測定値も連続的に正電位 方向へ変化していくことが分かる。ただし図3の系列から は、不均一領域が占める面積と位置のどちらが強く測定値 に影響するかを知ることができない。

そこで図4に、電気泳動方向に対称なパターンを形成し て評価した結果を示す。例えば逆パターンになっている③ と⑥を比較すると、正電位と負電位の面積比よりは、どち らがセル中央付近にあるという位置の方が、測定値に強く 影響することが分かる。⑥の正電位領域の面積は③の4分 の1に過ぎないが、より大きな正電位を示すのは、レーザ ー光が通過する中央付近に正電位をもつ⑥の方である。

位置分解能を上げるため、図5に均等に約2.5 mm幅で 9分割した一つの領域だけに正電位コートしたパターン系 列の測定結果を示す。正電位と負電位領域の面積比はいず れも1:8 であるが、正電位領域がセル中央に近づくほど 測定値も正電位方向に変化し、⑤では基材の負電位を打ち 消してほぼゼロ電位になっている。

図6は、電気泳動方向に平行に均等に1mm幅で5分割 して、正電位領域を片側から少しずつ増加させていった不 均一パターン系列である。正電位領域が増加するほど、測 定値が正電位方向に変化する傾向は予想通りである。しか し例えば図6③の場合、電気浸透流プロット(図8)は、 上面(試料)に近いほど森・岡本の理論式の放物線から外 れている。また他の測定パラメータを調べると、ゼロ電位 に近い値を示すはずのセル下面のゼータ電位は+12(mV)、 モニター粒子の真のゼータ電位は+11(mV)であり、いずれ も正常値の範囲から逸脱していた。よって、セル中央付近 の電気浸透流が乱れていると考えられ、測定の信頼性に問 題が生じていることが分かった。



4. まとめ

異形試料の一例として、全面均一な材質という仮定が成 り立たないモデル試料を作製して評価した。電気泳動方向 に直交する不均一性では、不均一部分の位置が強く影響す ることが分かった。また電気泳動方向に平行な不均一性は、 電気浸透流の乱れが生じて測定の信頼性に影響すること が分かった。現実的な試料と比べると、大きな正電位と負 電位が混在する極端なモデルであるが、そのことで不均一 性が測定値に与える影響を明確に抽出することができた。

【参考文献】

1. 森裕行, 岡本嘉夫, 浮選, 27, 117-126 (1980).