ノズルレスインクジェット印刷による材料の ナノ・マイクロ構造制御に関する研究

Study of nano and micron structure control of the materials by
novel-free ink-jet printing

08119

研究代表者 岐阜県セラミックス研究所 研究開発部長 横 山 久 範 Hisanori Yokoyama

共同研究者 大阪大学接合科学研究所 教授 内 藤 牧 男 Makio Naito

Optimization of slurry for nozzle-free ink-jet forming was investigated. 10mass% aqueous slurry of colloidal silica was prepared, and the effect of the slurry characters on the droplet formation process and the printed characters was examined. Surface tension and apparent viscosity of the slurries had the influence on the droplet formation and the printed dot diameter, and the dot diameter decreased as the viscosity increases. Using the slurry with the phosphor powder (mean particle size: 1.8 μ m), the clear pattern was obtained by nozzle-free ink-jet forming.

研究目的

インクジェット印刷は、装置がシンプルで多色化が容易なため、低価格のプリンターとしてパーソナル分野に普及してきた。特に、プリンターの高精細化・高速化とデジタルカメラやインターネットなどデジタルメディアの普及により、カラー写真や年賀状などのプリンターとして広く利用されるに至っている。インクジェット印刷の特徴は、コンピュータ制御による迅速な印刷が可能、必要な部分のみを印刷し無駄がない、大面積化が可能、非接触印刷などであり、大型看板、オンデマンド捺染、段ボールや缶などへのマーキングなどの産業分野での応用も進んでいる。近年ではマスクングや真空蒸着などの複雑な工程を必要としないため、半導体やディスプレイ分野への展開も進んでいる。

これらの印刷の吐出方法としては、主にピエゾ方式とサーマル方式が使用されている¹⁾。ピエゾ方式はノズル中のピエゾ素子の圧電変化を利用した吐出方法

であり、サーマル方式は気泡（バブル）による体積変化を利用した吐出方法である。これらの吐出方法により、無機粉体スラリーを直接印刷し、様々な機能材のパターン・薄膜形成などが報告されている。しかし、これらの方法は10~50 μ mのノズル径から低粘性のスラリーを吐出させる方法であるため、顔料などの粉体を含むスラリーの場合、ノズル部やインク経路での粉体沈積によりノズル詰まりが発生することから、使用する粉体の粒子径は100nm以下に限定される²⁾。特に、比重の大きな無機粉体によるスラリーを用いた場合、沈降や凝集によりノズル詰まりが発生する可能性が高くなり、安定した吐出が課題となっている。

一方、ノズルを有しないインクジェット方法として超音波音響法がある^{3, 4)}。本方式は、超音波を集光させ集光部からスラリーを吐出させる方式でノズルフリーなインクジェット方式であるため、微小ノズルによる課題を克服できる技術として期待される。しかし、本方式による吐出試験は極めて少なく、最適なスラリー

一特性等が不明である。そこで、スラリー特性が吐出特性や描画特性に及ぼす影響について基礎的な検討を行った。さらに、ミクロンサイズの蛍光体粉体を利用し、ノズルフリーインクジェットによりパターン印刷を試みた。

研究成果の概要

1. 実験方法

スラリーにはコロイダルシリカスラリーZL（日産化学製：固形分20mass%）をイオン交換水で10mass%に希釈したスラリーを用いた。スラリーの粘度調整は、2mass%CMC水溶液を加えることにより調製し、スラリーの表面張力低減は湿潤剤SNウェット363（サンノブコ製）を添加した。Table.1に各スラリーの調製条

件を示す。スラリー特性として見掛け粘度を回転粘度計（Mars II：HAKKE製）によりC60/1コーンプレートローターを用いて温度20℃にて測定した。その際、ずり速度を 10s^{-1} から 1000s^{-1} の範囲で7点を選択し、各ずり速度での1分経過後の見掛け粘度を値として用いた。また、表面張力を表面張力計（ESB-V：協和科学製）にてウェルヘルミー法により測定した。

インクジェット装置には超音波音響法によるノズルフリーインクジェット装置ナノパレード（ホソカワミクロン製）により吐出試験を行った。Fig.1に装置及び吐出部の写真を、Fig.2に吐出の概念図を示す。本吐出方法は、音響波レンズ付きの集光式超音波発振子により超音波を集束させ、集束中心部から液滴を発生させ、基板上にインクジェット成形を行う方法である。当初、Fig.2(A)に示すように集束中の容器全体にスラリーを取り吐出試験を行った結果、スラリー濃度が高

Table.1 Slurry condition and slurry characteristics.

No.	Slurry concent. /mass%	Amount of 2%CMC /mass%	Amount of agent /mass%	Apparent viscosity /mPa·s (shear rate:100 $\cdot$ s)	Surface tension /mN/m
10A	10	0.0	0.05	1.4	59.9
10B	10	0.0	0.1	1.4	36.9
10C	10	0.0	0.15	1.6	32.7
10D	10	5.0	0.15	6.3	33.3
10E	10	6.0	0.15	9.5	32.4
10F	10	10.0	0.15	21.7	33.5

Fig.1 Photograph of delivery part of nozzle-free ink-jet forming system.

Fig.2 Schematic diagram of nozzle-free ink-jet forming system.

くなると超音波がスラリー中に拡散して吐出することができなかった。そのため、Fig.2(B)に示すように集束する部分は超音波吸収の少ない水とし、液滴が吐出する集束中心部のみにスラリーを分取する方式とした。吐出状態を観察するため、ハイスピードカメラ(EX-F1:カシオ計算機製)により1/300秒間隔でビデオ撮影を行った。吐出はスラリー面から30mm離れたインクジェット印刷用OHPフィルム及びガラス基板上にドットパターンを描画した。その際、同じ条件で場所を変えて5回吐出させ、描画されたドットの直径の平均値を求める方法により、吐出状態や描画パターンを評価した。超音波発信子には10.449MHz素子を用い、照射時間150~200msに変えて吐出試験を実施した。吐出したドットの直径はマイクロスコープ(VCR-FRM50LZ:オムロン製)により計測した。

ノズルフリーインクジェットの最大の特徴は、小さな径のノズルによるノズル詰まりの発生がないことである。そのため、本方式を用いることで、ノズルを有するインクジェットでは吐出不可能な大きな粒子径の粉体スラリーの吐出の可能性がある。そこで、蛍光粉体によりスラリー調製を行い、ノズルフリーインクジェット法によってパターンニングを試みた。用いた蛍光粉体は残光性のある蛍光粉体Green: NP-2830-01(日亜化学製)であり、溶媒にブタノールを使用し、スラリー濃度45mass%, 直径2mmのジルコニア製玉石を用いて3日間ボールミル混合・粉碎を行った。粉碎後の蛍光粉体の平均粒子径は約 $1.8\mu\text{m}$ であり、一部 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が確認された。本スラリーを7.5mass%に希釈し吐出試験に用いたことで、ブタノールを溶媒として使用した理由は、蛍光粉体は耐水性が低く、ボールミル混合・粉碎により粘性変化や溶解が予想されるためである。

Fig.3 Shear stress and shear rate for colloidal silica slurries.

2. 実験結果及び考察

Table.1に使用したスラリーのスラリー特性を示す。また、Fig.3にシリカスラリーのずり速度と見掛け粘度の関係を示す。スラリー10A, 10B, 10Cを比較すると、湿潤剤添加量の増加により表面張力が低下した。一般に使用されているインクジェット用インクの表面張力は20~60mN/mであり¹⁾、いずれのスラリーもその範囲内であった。特に、湿潤剤を0.1mass%以上添加することで、表面張力は40mN/m以下と小さくなった。一方、CMC水溶液の添加によりスラリー粘度は増加した。Fig.3のずり速度と粘度の関係からCMC水溶液添加量が6 mass%以下のスラリーはほぼニュートン流動を示したが、CMC水溶液を10mass%添加したスラリー10Fは擬塑性流動を示し、粘度も高い値となった。一般的なインクジェット用インクの粘度は数 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 前後の非常に低粘度スラリーが使用され、これらのスラリーはニュートン流動を示す場合が多い^{2, 5)}。本実験に使用したスラリーもスラリー10F以外は全て10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下でニュートン流動であり、インクジェット用スラリーに適合したスラリーと考える。

Table.2に表面張力の異なる2種類のスラリーを用いて超音波照射時間200msでOHPフィルム上に描画したドット直径について、サンプル点数は5点であるが平均値及び標準偏差を示す。表面張力の小さなスラリー10Cはスラリー10Aに比べ、大きなドット直径となった。鈴木らはサーマル方式インクジェットノズルを用いて表面張力50~78mN/mの液体の吐出試験を評価し、表面張力が大きく低粘度なインクほど吐出速度が増加するとともに、吐出速度が速いほどドット直径が大きくなると報告している⁵⁾。この結果ではインクの表面張力だけでなく粘度の影響もあるため、Table.2に示す結果とは逆な傾向であった。一方、表面張力が極めて低い液体では主液滴が吐出した後形成される2次的な微小液滴(サテライト)の発生する割合が高くなることが指摘されている⁵⁾。そこでハイスピードカメラを用いて吐出状態を観察した。その結果、表面張力が低く照射出力が大きな場合、サテライトの発生

Table.2 Printed dot diameter of slurry 10A and 10C.

Slurry No.	Dot diameter/ mm	Standard deviation
10A	2.30	0.17
10C	2.55	0.14

が認められた。また、低表面張力のスラリー10Cでは、液面からの液滴の切れが良く、液滴が垂直に高くまで吐出している様子が観察されたことから、表面張力が小さなスラリーの方が液面からの液滴の切れが良好であり、その結果Table.2に示したようにドット直径が大きくなったものと考えられる。また、スラリー10Cの方が形成された液滴がより高くまで吐出できることもわかった。Fig.4にスラリー10Cの吐出状態の1/300s毎の連続写真を示す。液面が下部より山状に盛り上がった後、液滴が形成されることが確認できる。

Fig.5にスラリーの見掛け粘度（ずり速度 100s^{-1} ）と超音波照射時間180msでOHPフィルム上に描画したドットパターンの直径の関係を示す。ドット直径はスラリー粘度が高くなるほど小さくなった。サーマル方式のインクジェットにおいて、インク粘度が高くなるほど吐出速度及び吐出体積が減少する^{1, 5)}。また、インク粘度や吐出速度等より求めたレイノルズ数と紙に印刷したドット径の関係では、レイノルズ数が高くなるほどドット径が大きくなると報告されている⁵⁾。レイノルズ数は吐出速度に比例しインク粘度に反比例することから、低粘度インクほどドット直径が大きくなる

Fig.4 Photographs of droplet formation process by nozzle-free ink jet forming (slurry 10C).

Fig.5 Relationship of apparent viscosity (shear rate: 100s^{-1}) of slurry and printed dot diameter.

と考えられる。ノズルフリーインクジェットにおいても、低粘度スラリーほどドット直径が大きくなっており、従来の吐出方法と同様に粘度が増加するほど、吐出体積が減少してドット直径が小さくなったと考える。一方、スラリー粘度が最も高くなったスラリー10Fは、スラリー表面が上部に盛り上がるものの、液滴を形成するに至らなかった。ノズルフリーインクジェットでは、 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の液体の吐出が確認されている¹⁷⁾。しかし、スラリー10FはFig.1に示すように擬塑性流動であり、ずり速度 10s^{-1} では粘度 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有している。擬塑性流動の場合、短時間のパルス照射では急な液滴の形成が困難であると考えられる。このことから、ノズルフリーインクジェットにおいてもニュートン流動のスラリーを使用することが望ましいと思われる。

通常のノズルを有するインクジェットではノズル詰まりが発生するため、粒子径の大きな粉体スラリーを使用することが困難である。一方、ノズルレスインクジェットはノズル詰まりの課題がないため、こうしたスラリーの利用技術として期待される。そこで、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ の蛍光粉体をスラリーとしてノズルレスインクジェットのパターン印刷を試みた。調製した蛍光粉体スラリーの表面張力は 28.1mN/m であり、溶媒にブタノールを使用したためコロイダルシリカスラリーに比べ表面張力が低くなった。一方、ずり速度 100s^{-1} における見掛け粘度は $13.7\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、レオロジ的にはほぼニュートン流動を示した。

蛍光粉体スラリーを用いてノズルフリーインクジェットによりアルミナ基板上にドットパターンを描画した。この時、より微細なパターンを描くため、アルミナ基板に撥水処理を施した。一定間隔に描画したドットパターンのブラックライト投光時の写真をFig.6に

Fig.6 Photograph of printed pattern of phosphor slurry by nozzle-free ink-jet forming.

示す。液面と基板との距離が30mmと長いことや、液滴を下から上に吐出させるため重力の影響を受けることにより、一定間隔に描画したドットのパターンの安定性には問題があった。また、一部のパターンでは大きな液滴と小さな液滴による2ドットのパターンが確認される。小さな液滴はサテライトによるドットと考えられ、吐出時のサテライトの存在が確認された。ここで興味深いことは、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ の蛍光粉体スラリーによる吐出が可能であったことである。このようなスラリーは、従来のインクジェットではスラリー粘度が低く沈降が速いため、ノズル詰まりを発生させる恐れがある。特に、無機粉体は比重が大きいため、その傾向が顕著である。今回、ノズルフリーのインクジェット方式を用いることにより、ミクロンサイズの粉体を吐出させることが可能であった。

今後の研究の見通し

今回ノズルフリーインクジェット用スラリーの基礎的試験を行い、粘性や表面張力などの影響を調べた。その結果、現状の方法では通常のインクジェット用スラリーと同等の特性が必要であることがわかった。一方、通常のインクジェットでは使用が困難な粗粒を含むスラリーの吐出が可能であった。今後、ノズルレスインクジェットを普及されるためには、こうした粗粒子を含むスラリーや高粘性スラリーの安定した吐出方

法を検討することが必要である。また、超音波発の周波数や出力の制御による微細液滴の形成方法が望まれる。

参考文献

- 1) 甘利武司監修, “インクジェットプリンター技術と材料”, シーエムシー出版 pp.1-9, pp.72-110, pp.201-213 (1998).
- 2) Yasui, K.: “Pigments Dispersion Technology for Ink Jet Printing Pigments Ink”, *J. Imaging Soc. Japan*, **38**, 195-202 (1999).
- 3) 内藤牧男, 阿部浩也: “ノズルなしのインクジェット成形システム” 超音波テクノ, **16**, 46 (2004).
- 4) Elrod, S. A., B. Hadimioglu, B. T. Khuri-Tabub, E. G. Rawson, E. Richley, N. N. Mansour and T. S. Lundgen: “Nozzleless droplet formation with focused acoustic beams”, *J. Appl. Phys.* **65**, 3441 (1989).
- 5) Suzuki, K. and T. Amari: “Dynamics of Jet Printing (1) Ink Droplet Formation and Physical Properties of Jet Ink”, *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, **70**, 291-299 (1997).

論文発表

Yokoyama, H., Tsuge, E., Obata, S., Kamai, M., Abe, H. and Naito, M., *J. Soc., Powder Tech. Japan*, **46**, 13-19 (2009).